Vorträge der 16. Wissenschaftlichen Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft in Hamburg am 19. und 20. September 1953, II.

Band 136 MAI 1954 Heft 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY JUL 1954

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Heckmann, K., Leitfähigkeitsmessungen und Aktivitätsbestimmungen an Seifen (mit 7 Abb.) 67

Diskussion 72

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Univ. Zagreb, Kroatien, Jugoslavien

Matijević, E. und B. Težak, Über komplexe Fällungserscheinungen der Silberphosphat-Sole in statu nascendi (mit 14 Abb.) . 74

Aus der Abteilung für Kolloidchemie der Universität Kiel

Thiele, H., Modellversuche zur Synthese mizellarer Strukturen (mit 4 Abb.) . . . 80

Aus dem Forschungs- und Kontroll-Laboratorium der H. Bahlsens Keksfabrik K. G., Hannover

Heß, K., Protein, Kleber und Lipoid in Weizenkorn und Mehl (mit 23 Abb.) 84

Diskussion 98

Prof. Dr. E. Gorter, 19. Februar 1881 — 17. Februar 1954 99

Gorter, E. † (Leiden), Heparin und Eiweiß (mit 15 Abb.) 102

Diskussion 106

Ernest Oppenheimer Laboratory, Department of Colloid Science, The University, Cambridge

Schulman, J. H. and J. Leja, Molecular Interactions at the Solid Liquid Interface with Special Reference to Flotation and Solid Particle Stabilized Emulsions (with 11 figures) 107

Diskussion 119

Aus der Medizin. Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung Göttingen

Heller, S., Neue Methoden zur Untersuchung monomolekularer Filme (mit 10 Abb.) . . 120

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V. Biochemische Abteilung, Göttingen

Weitzel, G., Zusammenhänge zwischen Filmeigenschaften, chemischer Struktur und bio-

Fortsetzung 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

logischem Verhalten langkettiger Verbindungen 124
Diskussion 126

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn — Laboratorium Hochpolymere
Müller, F. H. (Marburg/Lahn) (Nach Versuchen von K. Huff, Marburg/Lahn) Untersuchungen an Oberflächenfilmen hochpolymerer Substanzen (mit 15 Abb.) 127

Aus dem Physikalisch-chemischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule München
Schuller, H., Hystereseerscheinungen an monomolekularen Polyamidschichten (mit 3 Abb.) 134
Diskussion 135

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel und Cie., Düsseldorf
Lange, H., Zur Kinetik der Grenzflächenaktivität (mit 7 Abb.) 136
Diskussion 141

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
Jenckel, E., Zur Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren (mit 15 Abb.) 142
Diskussion 152

Aus den Phönix-Gummiwerken A.-G. (Hamburg-Harburg)
Kruse, J. (Kurzreferat), Zum Problem der Ruß-Kautschuk-Mischungen (m/Stereoprojektion) 152
Diskussion 154

Aus den Farbenfabriken Bayer, A.-G., Leverkusen
Breitner, H. J. O., Über Registrierungen kolorimetrischer, nephelometrischer und fluorometrischer Messungen von automatischen, kontinuierlichen Verdünnungsreihen . . . 155

Aus dem Labor. f. Polar.-Mikrosk., Bremen
Pfeiffer, H. H., Neue Versuche zum Rheo-Dichroismus des Protoplasmas (mit 5 Abb.) 156

Aus der Chemischen Abteilung Madaus-Köln
Erbring, H. und W. Wulf, Beitrag zur physikalisch-chemischen Analyse papierchromatographischer Vorgänge (mit 1 Abb.) . 158

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 136 | Mai 1954 | Heft 2/3

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Leitfähigkeitsmessungen und Aktivitätsbestimmungen an Seifen

Von Klaus Heckmann

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Oktober 1953)

Mit „Seife" bezeichnet man im allgemeinen einen Elektrolyten, dessen Anion oder Kation einen langen organischen Rest aus mindestens 8 Kohlenstoffatomen trägt.

Das kleine Ion soll im folgenden „Gegenion" heißen, und das geschwänzte Ion will ich „Seifenion" nennen, weil der organische Rest für die spezifischen Eigenschaften von Seifenlösungen verantwortlich ist. Der geladene Kopf ist in Wasser hydratisiert, der Schwanz besteht meist aus wasserabstoßendem Paraffin und löst sich in organischen Solventien. Die Hydratation des Kopfes reicht aus, ein Seifenion trotz seiner Kette noch wasserlöslich zu erhalten.

In sehr verdünnter wäßriger Lösung verhält sich eine Seife genau so wie ein normaler Elektrolyt, sie dissoziiert vollständig in ihre einzelnen Ionen. Konzentriert man die Lösung, so nähern sich die Ionen einander bis auf einen recht scharf definierten kritischen mittleren Abstand. Hier ist die Lösung „an Paraffin gesättigt", und die Seifenionen legen sich mit ihren Kohlenwasserstoffschwänzen aneinander zu 2er, 3er, wahrscheinlich aber höheren Aggregaten, die man Mizellen nennt. Neu in die Lösung hineinkommende Seifenionen lösen sich mit ihrem Schwanz im flüssigen Paraffin-Inneren der Mizellen und lassen ihren geladenen hydratisierten Kopf in der wäßrigen Phase.

Aus diesem Bauprinzip ersieht man, daß eine Mizelle zunächst bis zu einer Kugel mit dem Radius von höchstens einer Kettenlänge heranwächst — das ist die sogenannte Hartleymizelle — und daß diese Kugel sich bei weiterem Konzentrieren der Lösung nur zu einem Plättchen oder Stäbchen ausdehnen kann.

Die Mizellbildung führt demnach primär zu einer Anhäufung gleichnamiger elektrischer Ladungen an der Oberfläche von Kohlenwasserstoffkernen und damit sekundär zu einer verstärkten elektrostatischen Anziehung der Gegenionen; d. h. um eine wachsende, beispielsweise negativ geladene Mizelle herum verdichtet sich eine Wolke kleiner Kationen, welche die Oberflächenladung der Mizelle nach außen weitgehend abschirmt.

In sehr verdünnten Lösungen finden sich also vorwiegend die kleinen, kugeligen, nackten und damit hochgeladenen Ionenmizellen, in konzentrierten Lösungen ist die Mehrzahl der Mizellen plättchen- oder stäbchenförmig, und ihre Ladung ist infolge elektrostatischer Anlagerung von Gegenionen scheinbar stark herabgesetzt.

Problemstellung der Arbeit

Was geschieht nun, wenn man in eine Mizelle geeignete polare, elektrisch neutrale Moleküle parallel zu den Ketten der Seifenionen einbaut und dadurch die geladenen Köpfe auseinanderzwängt, wenn man die Oberflächenladung „verdünnt"?

Es ist zu erwarten, daß dabei im wesentlichen 3 Effekte auftreten:

1. Die Aufnahme der Fremdsubstanz vergrößert Gewicht und Volumen der Mizelle.
2. Die elektrostatische Anziehung der Gegenionen nimmt ab, und die Mizelloberfläche läßt einen Teil von ihnen wieder fahren.
3. Dadurch verringert sich die Abschirmung der Oberflächenladung.

Zur Prüfung dieser Vorstellungen durch das Experiment maß ich die Ionenaktivität und die elektrische Leitfähigkeit wäßriger hexanolhaltiger Lösungen von Na-Cetyl-Sulfat

Aktivitäten

Die Ionenaktivitäten wurden mit Hilfe von Kationenaustauscher-Membranen bestimmt: Man spannt eine solche Membran zwischen 2 Tröge. Der eine von ihnen enthält eine Standardlösung bekannter Ionenaktivität, in unserem Falle n/100 NaCl, der andere die Meßlösung.

Das System „Standardlösung/Membran" verhält sich wie eine reversibel auf Kationen ansprechende Elektrode; denn an der Berührungsfläche zwischen Membran und Meßlösung bildet sich ein Potential aus, dessen Größe nach der Nernstschen Formel von der Ionenaktivität in der Meßlösung abhängt. Über KCl-Brücken läßt sich das Potential mit 2 Kalomelelektroden abgreifen. Aus der Ionenaktivität in der Standardlösung und dem gemessenen Potential ist die Ionenaktivität in der Meßlösung zu berechnen.

Auf weitere Einzelheiten dieses Meßverfahrens möchte ich hier nicht eingehen. Die Methode ist in der Literatur ausführlich beschrieben (z. B. bei Schindewolf und Bonhoeffer (1)).

Wie wird nun die Ionenaktivität des Na-Cetyl-Sulfates auf den Hexylalkohol reagieren?

Der Hexylalkohol bewirkt zweierlei: Einmal schwächt er die interionischen Wechselwirkungen zwischen den fixierten Ladungen an der Mizelloberfläche und den Gegenionen und dann vergrößert er das Mizellvolumen. Beides sollte eine Aktivitätserhöhung mit sich bringen.

Nach oben ist der Aktivitätskoeffizient f aufgetragen, nach rechts die Hexanolzugabe, im Parameter steht die Seifenkonzentration. Der Aktivitätskoeffizient konzentrierter Seifenlösungen steigt bei Zugabe von Hexanol sofort an. In verdünnten Lösungen jedoch durchläuft er zunächst ein Minimum. Das liegt vermutlich daran, daß sich der Hexylalkohol entsprechend einem Gleichgewicht auf Mizellen und wäßrige Phase verteilt. Nur im Mizellinneren wirkt Hexanol aktivitätserhöhend, im Wasser dagegen erniedrigt es primär die Dielektrizitätskonstante und sekundär den Aktivitätskoeffizienten. Zu verdünnten Seifenlösungen muß man demnach relativ viel Hexanol geben — und das zieht einen starken Abfall von DK und f nach sich —, um seinen wirksamen Einbau in die Mizellen zu erzielen. Wenn diese Deutung des Minimums zutrifft, dann zeigen die Kurven sehr schön, wie sich das Verteilungsgleichgewicht des Hexanols beim Konzentrieren der Na-Cetyl-Sulfat-Lösung stark auf die Seite der Mizellen verschiebt.

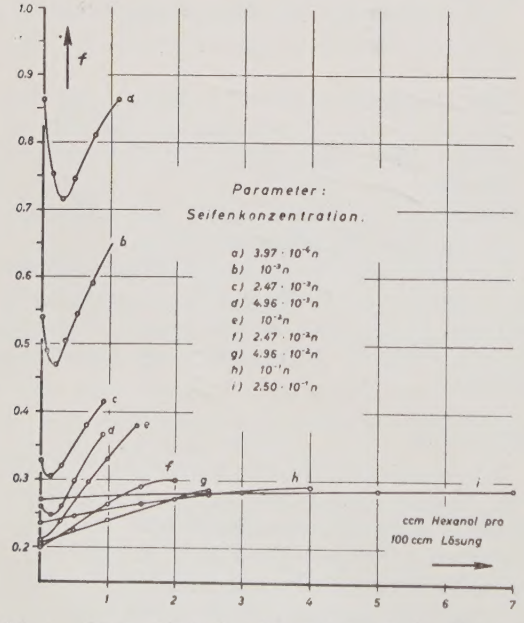


Abb. 1. Abhängigkeit des Ionenaktivitätskoeffizienten einer Na-Cetyl-Sulfat-Lösung von ihrem Hexanolgehalt

Leitfähigkeiten

Hier wirkt der Hexylalkohol nach zwei Richtungen:

Einerseits befreit er Gegenionen und lädt damit die Mizelle scheinbar auf — das habe ich oben die Schwächung der interionischen Wechselwirkungen genannt —, beides erhöht die Leitfähigkeit, auf der anderen Seite beschwert er die Mizellen, und das erniedrigt die Leitfähigkeit. Wir wollen sehen, welcher Effekt überwiegt.

Nach oben wächst die Äquivalentleitfähigkeit Λ, nach rechts die Konzentration der Na-Cetyl-Sulfat-Lösung, im Parameter steht hier die Zugabe von Hexanol. Jede Kurve zeigt also, wie sich bei konstantem Gehalt an Hexanol und wachsender Seifen-

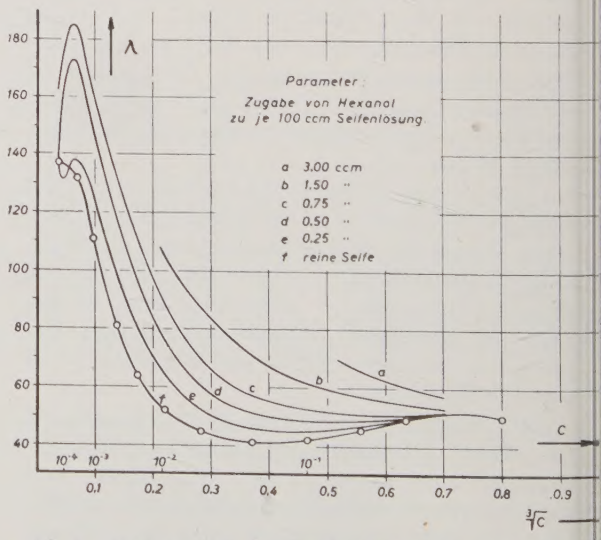


Abb. 2. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit einer Na-Cetyl-Sulfat-Lösung von ihrem Hexanolgehalt

konzentration die Äquivalentleitfähigkeit der Seifenlösung ändert. Die unterste Kurve gehört zur reinen Na-Cetyl-Sulfat-Lösung.

Sie sehen, daß der Hexylalkohol fast im ganzen Konzentrationsbereich Λ vergrößert und in verdünnten Lösungen sogar ein spitzes Maximum heranzüchtet, das Λ_∞ weit überragt. Die allgemeine Λ-Erhöhung braucht uns nicht mehr zu verwundern, sie war fast vorauszusehen. Erstaunlich ist das Maximum, auf das wir uns jetzt konzentrieren wollen.

Ähnliche Maxima sind schon früher gefunden und zum Teil auch vernünftig erklärt worden, so von Hartley im Falle der Messung des Wien-Effektes an Seifen. In anderen Fällen erscheint mir die Deutung nur unvollständig oder gezwungen, und darum möchte ich versuchen, nicht nur das Hexanol-Maximum zu deuten, sondern auch eine allgemeine qualitative Theorie dieser Maxima herzuleiten, was nach meiner Literaturkenntnis bisher nicht geschehen ist. Dazu muß ich aber kurz auf die Λ-Kurve von reinen Seifen eingehen, obwohl deren Deutung den meisten von Ihnen bekannt sein wird:

Es ist nützlich, die Kurve der Gesamt-Λ aufzuspalten in die beiden Kurven der Ionenleitfähigkeiten. Diese Aufspaltung ist bei Seifen problematisch, aber im Gebiet kleiner Konzentrationen sicher sinnvoll.

In großer Verdünnung ist eine Seife vollständig dissoziiert, und die Einzelleitfähigkeiten ihrer Ionen fallen ungefähr nach dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz ab bis zur sogenannten „kritischen Konzentration". Hier entstehen die schnellen Ionenmizellen und ziehen um sich herum ihre Gegenionenwolken zusammen. Die Beweglichkeit pro Ladung von z. B. drei aggregierten Seifenionen ist viel größer als die Beweglichkeit dreier einzelner Ionen, weil sich beim Zusammenlagern zwar ungefähr die Ionenvolumina, nicht jedoch die Ionenradien addieren. Die Reibungskräfte, die ein vom elektrischen Feld gezogenes Teilchen bremsen, steigen aber linear mit seinem Radius an. Die Beweglichkeit der Ionenmizellen pro Ladung nimmt danach mit der Mizellgröße zunächst zu. Die wachsenden Mizellen ziehen aber Gegenionen aus der Lösung heraus an ihre Oberflächen, neutralisieren damit einen Teil ihrer Ladung und werden daher wieder langsamer.

Die Leitfähigkeitskurve der Seifenionen und Mizellen enthält also schon ein Maximum, das jedoch in der Kurve der Gesamtleitfähigkeit nicht aufzutauchen braucht. Das Verschwinden von Gegenionen läßt auch die Leitfähigkeitskurve der Gegenionen absinken.

Es liegt nahe anzunehmen, daß das große Maximum, welches bei Hexanolzugabe entsteht, in dem kleinen Maximum der Seifenionenleitfähigkeit schon vorgebildet ist. Wir müssen uns dann nur überlegen, wie man das kleine Maximum zum Wachsen bringt. Das ist formal sehr einfach: Wir müssen seinen Anstieg nach links und seinen Abfall nach rechts verlegen. Es genügt auch die Verrückung nur einer Kurve. Physikalisch bedeutet das ein Verschieben der Mizellbildung zu kleineren Konzentrationen oder ein Verzögern der Ausbildung von Gegenionenwolken. Es scheint so, als ob das Maximum immer dann in der Kurve der Gesamtleitfähigkeit erschiene, wenn man den Konzentrationsbereich, in dem die kleinen, schnellen Ionenmizellen stabil sind, genügend verbreitert. Wir wollen nun an Hand einiger wichtiger Beispiele nachprüfen, ob wir damit schon das gemeinsame Prinzip dieser Leitfähigkeitsmaxima gefunden haben.

Als erstes sei das Hexanolmaximum diskutiert.

1. Der Anstieg: Die Mizellbildung setzt um so früher ein, je länger die Ketten der Seifenionen sind, je größer der Paraffinanteil der Seifenionen ist. Die Anlagerung von Hexanol an ein Seifenion ist aber fast dasselbe wie eine Kettenverlängerung. Anders ausgedrückt: Der Hexylalkohol kittet die einzelnen Seifenionen zu Mischmizellen aneinander und drückt so die kritische Konzentration herunter.

2. Der Abfall: Der Paraffinkern einer Ionenmizelle aus reiner Seife ist kleiner als der Paraffinkern einer Ionenmizelle, die bei gleichem Gehalt an Seifenionen zusätzlich Hexanol enthält. Nun ist der Ladungsabstand auf den Mizelloberflächen durch die Größe der Paraffinkerne bestimmt. Die Oberflächenladungsdichte der Mischmizelle ist kleiner als die der reinen Mizelle. Die Mischmizelle muß also noch ein paar Seifenionen hinzubekommen, muß noch etwas wachsen, wenn sie genau so stark Gegenionen anziehen soll wie die reine Mizelle. Mit anderen Worten: die Ausbildung der Gegenionenwolken setzt in hexanolhaltiger Lösung bei höheren Konzentrationen ein als in reiner Lösung.

Das kleine Maximum steigt und wird bei genügend hohen Dosen von Hexanol die Kurve der Gesamtleitfähigkeit durchstoßen. Auf das Hexanolmaximum paßt die Theorie also.

Genau so wie Hexanol wirken kleine Mengen von Azeton und kleineren Alkoholen, nur sind deren Maxima nicht besonders groß. Manchmal machen sie sich sogar nur durch ein schwaches Abrunden des Λ-Abfalles bei der kritischen Konzentration bemerkbar. In Mischungen von Dodekanol und Dodecylammonchlorid fanden Kraus, Grieger und Brown einen "second breakpoint", da hebt vermutlich das Maximum die Λ-Kurve schon ein wenig an (2).

Sehr schöne Maxima zeigen Lösungen von Ammonsalzen mit zwei langen Ketten. Die kritischen Konzentrationen liegen hier manchmal wegen des großen Kohlenwasserstoffgehaltes der Seifenionen so tief, daß man sie kaum mehr messen kann, und die positiven Ladungen sitzen weit voneinander entfernt auf den dicken Paraffinkernen.

Die Maxima wachsen mit der Länge der zwei Ketten und erreichen bei zwei C_{14}-Ketten sogar Λ-Werte von ungefähr 200, d.h. sie übersteigen Λ_∞ um etwa 100 %.

Abb. 4 zeigt die Maxima von C_{16}- und C_{18}-Pyridoniumjodaten.

Eine Kettenverlängerung um zwei Methylengruppen genügt schon, um ein kaum sichtbares Maximum sehr hoch herauszudrücken. Pyridoniumsalze zeigen noch etwas sehr Wichtiges: Tauscht man das große Jodation gegen ein kleineres Gegenion, z.B. Bromid- oder Nitration aus, so verschwindet das Maximum, es hängt also nicht nur von der Ladung der Mizellen ab, sondern außerdem noch von der Größe der Gegenionen. Das ist verständlich, denn kleine Gegenionen können der Mizelloberfläche näher kommen als große und werden deshalb fester gebunden. Diese Deutung wurde schon von Kraus und Grieger nahegelegt (5). Eine Vergrößerung der Gegenionen bedeutet danach ebenfalls eine Verschiebung der Ionenwolkenbildung zu höheren Konzentrationen.

An Stelle der Gegenionen kann man auch die Köpfe der Seifenionen verdicken.

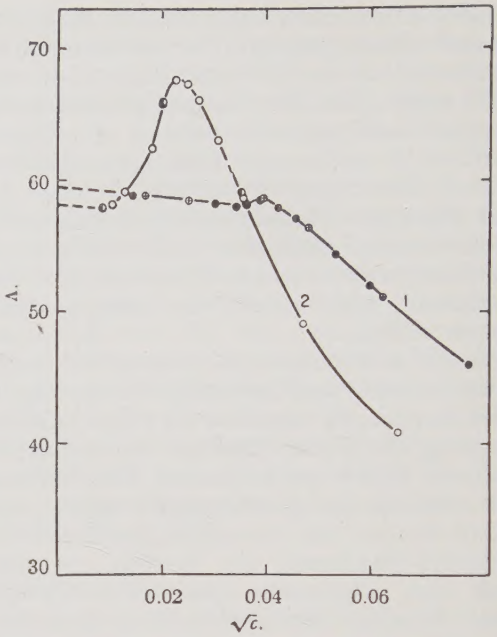


Abb. 4. Äquivalentleitfähigkeit von Oktadecyl- und Hexadecyl-Pyridonium-Jodat. (Entnommen einer Arbeit von Brown, Grieger, Kraus und Evers (4))

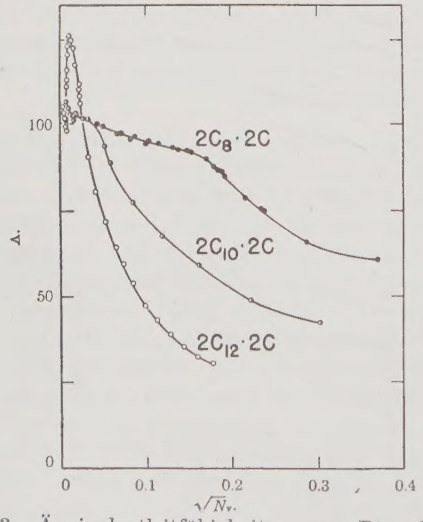


Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeiten von Dimethyl-dioktyl-, Dimethyl-didecyl-, Dimethyl-didodecyl-ammoniumsalzen. (Entnommen einer Arbeit von Ralston, Eggenberger und Du Brow (3))

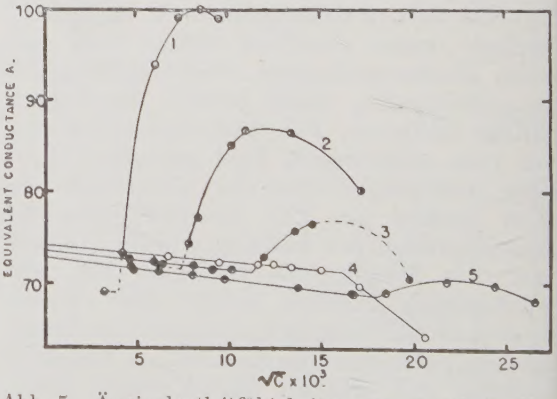


Abb. 5. Äquivalentleitfähigkeiten von Triäthyl-, Tripropyl-, Tributyl-, Triamyl-Oktadecyl- und Tributyl-Hexadecyl-Ammonium-Bromaten. (Entnommen einer Arbeit von Kraus und Dowell (5))

So steigt die Äquivalentleitfähigkeit einer Kationenseife, wenn man ihr nacheinander Triäthyl-, Tripropyl-, Tributyl- und Triamylammoniumköpfe aufsetzt, weil nach Kraus und Dowell (6) die Anziehung der Gegenionen nachläßt.

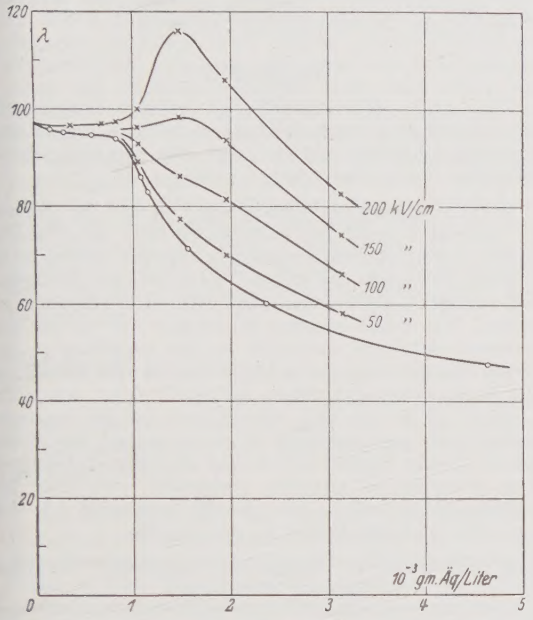


Abb. 6. Messung des Wien-Effektes an Cetyl-Pyridiniumchlorid. (Entnommen einer Arbeit von Hartley und Malsch (7))

Dies ist das am längsten bekannte Beispiel einer Verzögerung der Ionenwolkenbildung. Das Bild zeigt die Λ-Messungen mit hohen Feldstärken von Hartley und Malsch. Die angelegten Felder sind so groß, daß sie die Gegenionen von den Mizelloberflächen wegreißen. Der Effekt steigt mit der Feldstärke. Die Kurven sind trotz der völlig anderen Versuchsanordnung den unseren so ähnlich, daß man im Bereich des Abfalles vom Maximum als Parameter an Stelle der wachsenden Feldstärke fast ebenso gut den wachsenden Hexanolgehalt schreiben könnte. Das soll Ihnen das letzte Bild kurz zeigen.

Zusammenfassend kann man vielleicht auf Grund der Ergebnisse folgende allgemein gültige Aussagen über die Leitfähigkeit verdünnter Seifenlösungen formulieren:

1. Jede Kurve der Gesamt-Äquivalentleitfähigkeit enthält wenigstens latent ein Maximum, und zwar in der Leitfähigkeitskurve der mizellbildenden Stromträger.
2. Das Maximum kommt zum Vorschein, wenn man den Stabilitätsbereich der kleinen, schnellen Ionenmizellen genügend verbreitert.
3. Diese Verbreiterung läßt sich erreichen durch ein Verzögern der Ausbildung von Gegenionenwolken. Das kann begleitet sein von einer Erniedrigung der kritischen Konzentration.

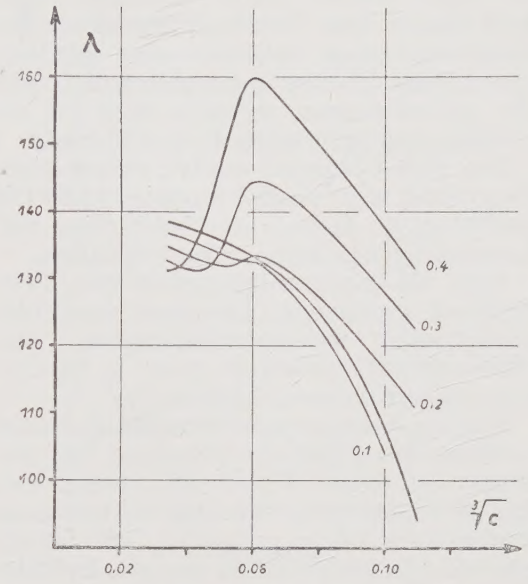


Abb. 7. Vergrößerter Ausschnitt aus dem Leitfähigkeitsmaximum des Systems Na-Cetyl-Sulfat-Hexanol-Wasser. (Siehe Abb. (2)). Die Zahlen an den Kurven bedeuten ccm Hexanol pro 100 ccm Seifenlösung

Leitfähigkeits-Anisotropie von Seifenlösungen

Zum Schluß möchte ich noch kurz auf die Äquivalentleitfähigkeit konzentrierter Seifenlösungen eingehen. Sie erinnern sich, daß Λ mit wachsender Konzentration wieder ansteigt. Wir hatten einmal die Arbeitshypothese, daß dieser erneute Anstieg mit einer Oberflächenleitfähigkeit, einer großen Beweglichkeit der Gegenionen an der Mizelloberfläche zusammenhängen könne. Diese Hypothese ist durch nichts bewiesen, ich bringe sie aber deshalb, weil sie uns eine Leitfähigkeits-Anisotropie hat finden lassen. Wir dachten uns, daß eine Ausrichtung der Mizellen eine Anisotropie der Oberflächenleitfähigkeit bewirken müsse, denn die gut leitenden Oberflächen sind parallel zur Vorzugsrichtung größer als senkrecht dazu. Leider kann man mit diesem Experiment die Oberflächenleitfähigkeit, wenn sie existiert, nicht sauber herauspräparieren, weil die Mizelle einen verschiedenen hydrodynamischen Strömungswiderstand erzeugt, je nachdem, ob sie mit einer schmalen oder

mit einer breiten Seite voranfährt. Man wird immer eine Überlagerung beider Effekte bekommen, bestimmt aber den letzteren. Diese Überlegungen gelten nicht nur für Seifenlösungen, sondern auch für die Lösungen fadenförmiger Polyelektrolyte.

Die Seifenlösungen werden schon anisotrop, wenn man sie gleichmäßig rührt. Die Leitfähigkeit ändert sich beim Ein- und Ausschalten des Rührers ganz deutlich.

Eine Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit strömender Lösungen von Polyphosphaten, Thymonukleinsäuren und Carboxymethylzellulosen fand U. Schindewolf aus unserem Institut (8).

Für die Anisotropiemessungen an Seifen benutzte ich alkalische Lösungen von Na-Oleat, von denen Thiele (9) gezeigt hat, daß sie fadenförmige Mizellen von mehreren Zentimetern Länge enthalten. Die Lösungen brachte ich zwischen die zwei Zylinder einer Couette-Apparatur. Läßt man einen der Zylinder rotieren, so werden die Fäden orientiert, und man findet eine starke Leitfähigkeitzunahme parallel zur Strömungsrichtung und eine starke Abnahme senkrecht dazu. Die Leitfähigkeitsänderungen betrugen bis zu 40 % des Ruhewertes, und es dauerte nach Abstellen des Rotors noch Stunden, bis die Wärmebewegung die Anisotropie wieder beseitigt hatte. So liefert dieses Experiment zwar noch keine Aussage über eine eventuell vorhandene Oberflächenleitfähigkeit, aber ich hoffe, daß man durch geeignet angebrachte Elektroden herausfinden wird, ob die Mizellen einer Seifenlösung plättchen- oder stäbchenförmig sind.

Zusammenfassung

Es wurden die Änderungen der Ionenaktivität und der elektrischen Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Natrium-Cetyl-Sulfat bei Zugabe von Hexanol untersucht.

Der Hexylalkohol bewirkt im wesentlichen einen allgemeinen Anstieg der Ionenaktivität und der Leitfähigkeit und erzeugt in der Äquivalentleitfähigkeitskurve des Na-Cetyl-Sulfat ein spitzes Maximum.

Sowohl für den allgemeinen Aktivitäts- und Leitfähigkeitsanstieg als auch speziell für das Leitfähigkeitsmaximum werden Mischmizellen aus Seife und Alkohol verantwortlich gemacht, die eine geringere Oberflächenladungsdichte besitzen als Mizellen aus reiner Seife.

Es wird eine Theorie der Leitfähigkeitsmaxima, die in verdünnten Lösungen auch verschiedener reiner Seifen auftreten, vorgeschlagen. Sie läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß die Maxima in den Leitfähigkeitskurven derjenigen Seifen erscheinen, deren Ionenmizellen in einem relativ breiten Konzentrationsgebiet stabil sind.

Literatur

1) Schindewolf, Bonhoeffer, Z. Elektrochemie **57**, 216 (1953).
2) Brown, Kraus, Grieger, J. Amer. chem. Soc. **71**, 95 (1949).
3) Ralston, Eggenberger, Du Brow, J. Amer. chem. Soc. **70**, 978 (1948).
4) Brown, Grieger, Evers, Kraus, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1836 (1947).
5) Grieger und Kraus, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3803 (1948). [(1951).
6) Dowell, Kraus, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2175
7) Malsch, Hartley, Z. phys. Chem. **170 A**, 321
8) Schindewolf, Naturwiss. **40**, 435 (1953). [(1934).
9) Thiele, Kolloid-Z. **125**, 31 (1952).

Diskussion

H. Lange (Düsseldorf): Ich möchte fragen, ob die Anisotropie der Leitfähigkeit auch in dem Konzentrationsbereich auftritt, wo die Äquivalentleitfähigkeit den starken Abfall zeigt?

J. H. Schulman (Cambridge): It can be shown by misced monolayer techniques that long chain hydrocarbon alcohols condense sodium cetylsulfate monolayers from the vapour state, where the negative charges repel oneanother to the solid condensed-phase. The cetyl alcohol molecules act as an attracting sandwich molecule to the repelling negatively charged long chain sulfate molecules, changing the area per cetylsulfate molecule from an area $\cong$ 60 Å^2 to Å^2. This would increase the surface charge and not diminish it as suggested by Heckmann. It can readily be shown that the stabilitand Zeta potential of paraffin emulsions, stabilised by sodium cetyl sulfate are greatly increased by the presence of cetylalcohol in the paraffin.

Zeta Potentials of Emulsions containing Complex Forming Substances

Dispersed Phase	Zeta Potentials (millivolts) in 0,1% Detergent Solutions	
	S.D.S.	C.T.A.B.
Paraffin Oil	50	37
Paraffin Oil + 0,5% Cholesteral	67	76
Paraffin Oil + 0,5% Cetyl Alcohol	82	78

(S.D.S. Sodium Dodecyl Sulphate)
(C.T.A.B. Cetyl Trimethyl ammonium bromide)

Ekwall (Abo): Wenn ich recht verstanden habe, hat Herr Heckmann die Leitfähigkeit von Hexadecylsulfatlösungen gemessen, zu denen pro Mol Seife bis zu 10 oder sogar 20 Mole Methylalkohol zugesetzt waren. Man muß sich fragen, ob nun diese hexylalkoholreichen Systeme in allen Fällen homogen waren, ob nicht Trübungen auftraten, welche eine Inhomogenität andeuten? Wir haben nämlich beim Studium der Wechselwirkung von Decylalkohol mit Tetradecylsulfat gefunden, daß oberhalb der kritischen Konzentration im Klein-Mizellengebiet nicht mehr als etwa 0,42 Mole Dekanol pro Mol Seife solubilisiert werden kann, bevor sich eine neue Phase aus Seife, Alkohol und Wasser bestehend, abscheidet. Nun steigt natürlich die maximale Löslichkeit des Alkohols mit abnehmender Kettenlänge des Alkohols, nimmt aber wenigstens nach unseren bisherigen Erfahrungen, mit wachsender Kettenlänge der Seife ab. Ein so großes Steigen der Löslichkeit des Alkohols pro Mol Seife, auf welches Herrn Heckmanns Daten deuten, scheint mir deshalb unerwartet zu sein. Würde es sich nun wirklich zeigen, daß es sich um homogene Systeme handelt, hat man es vielleicht mit einem Analogiefall zu dem System wäßrige Natriumtamocholatlösungen — verschiedene Fettsäuren zu tun. Während die höheren Fettsäuren bis zu einer gewissen Kettenlänge hin-

unter normal solubilisiert werden, lösen sich die mit kürzerer Kettenlänge in verhältnismäßig viel größeren Mengen. Bei diesen ist die Wasserlöslichkeit schon so groß, daß sie zum Aufbau von Mischmizellen genügt, die Fettsäuremolekeln an großer Zahl enthalten, und ganz andere Eigenschaften haben als die Tamocholatmizellen. Die Leitfähigkeit dieser Systeme haben wir nicht untersucht.

Die Leitfähigkeit von Tetradecylsulfatlösungen, zu denen Decylalkohol zugesetzt wurde, haben wir dagegen gemessen, aber immer eine Leitfähigkeitserniedrigung gefunden, und zwar eine langsame, solange die Systeme homogen sind, aber einen sehr schnellen Abfall, sobald die Ausscheidung von Seife-Alkohol-Wasser auftritt. Mit Dekandiol haben wir dagegen in verschiedenen Seifenlösungen eine Leitfähigkeitserhöhung gefunden, aber nur oberhalb der kritischen Konzentration; unterhalb dieser wurde die Leitfähigkeit erniedrigt. Wir führen die Vergrößerung auf einen Umbau der Mizellen zu solchen kleinerer Größe zurück. Die Ladungsdichte wird hierdurch verändert und Gegenionen in Freiheit gesetzt.

Schlußwort: Heckmann.

Zu Lange: Das konnte ich noch nicht messen, da die Couette-Apparatur nach den ersten qualitativen Messungen entzwei ging. Wir sind dabei, eine neue zu bauen.

Zu Schulman: Ich glaube, man darf einen Oberflächenfilm im Gaszustand nicht mit einer halben Mizelle vergleichen. Der Platzbedarf der Seifenionen in einer Mizelloberfläche beträgt nach Röntgenaufnahmen verschiedener Autoren allgemein 25-30 Å². (Die kurze Bragg-Periode von Na-Tetradecylsulfat ist nach Stauff bei 75° C ds = 4,59 Å.) Die Penetration des Alkohols macht sich meines Wissens in einer Verschiebung der s-Bande im Röntgendiagramm nicht bemerkbar; aber selbst, wenn die Penetration zu einem fest-kondensierten Zustand der Mizelle führt, ist der Platzbedarf je Teilchen immer noch etwa 20 Å². Die Fläche, auf die im Durchschnitt ein Sulfation fällt, steigt danach von 25–30 Å² in der reinen Mizelle auf etwa 40 Å² in einer Mischmizelle mit äquimolarem Verhältnis von Seife zu Alkohol. Die Ladungsdichte einer Mizelloberfläche nimmt also trotz der Kondensation durch den Alkohol ab.

Ich möchte allgemein anregen, nach einer vielleicht sehr kleinen Verschiebung der s-Bande im Röntgendiagramm von Seifen bei der Penetration von Alkoholen zu suchen.

Zu Ekwall: (mit 1 Abb.) Die Löslichkeit des Hexylalkohols in reinem Wasser von 60° ist schon recht groß. Sie beträgt 0,53 g Hexanol auf 100 g einer an Hexanol gesättigten Lösung.

Weiter ist der Hexylalkohol, verglichen mit Na-Cetyl-Sulfat, so klein, daß er nicht normal solubilisiert wird, sondern sich, wie Harkins am Na-Dodecylsulfat und verschiedenen Alkoholen gezeigt hat, durch „Penetration" parallel zu den Seifenketten in die Mizelle einbaut. Durch Penetration kann eine Mizelle wesentlich mehr Fremdsubstanz aufnehmen als durch Solubilisation.

Die Trübung der Systeme Na-Cetyl-Sulfat-Hexanol-Wasser ist von dem Umbiegen der Leitfähigkeitskurven gegen einen Grenzwert begleitet (s. Abb.). Das genaue Einsetzen der Trübung müßte noch untersucht werden. Auf jeden Fall liegt der wesentliche Anstieg von Λ bei Alkoholzugabe im homogenen Gebiet. Fügt man nach Erreichen des Grenzgebietes der Leitfähigkeit und damit nach Einsetzen der Trübung, die eventuell nach längerer Zeit noch einmal verschwindet, weiteren Alkohol zu, so erfolgt eine Entmischung zu zwei Phasen. Ihr parallel läuft ein starker Abfall der Leitfähigkeit. Auch bei Zugabe von Butanol, Cyklohexanol und Heptanol zu Na-Cetyl-Sulfat-Lösungen wurde bei 60° oberhalb der kritischen Konz. eine Λ-Erhöhung gefunden. Unterhalb der kritischen Konz. wurden diese Systeme nicht untersucht. Während der Zugabe von höheren Alkoholen (C_8, C_9) stieg die Leitfähigkeit zunächst an und sank dann, immer noch in homogener Phase, endgültig ab. Beim Decylalkohol unterblieb auch dieser erste schwache Anstieg.

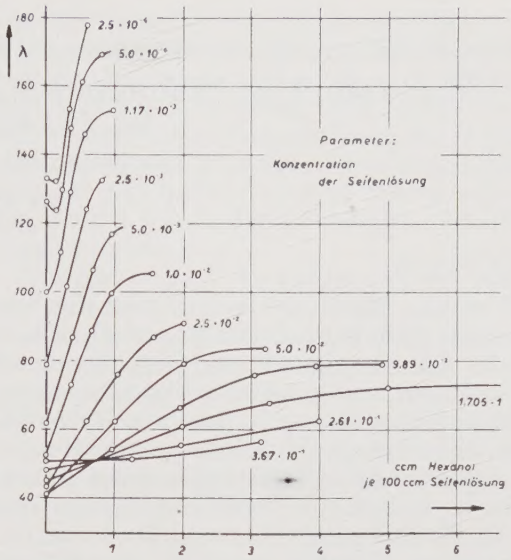


Abbildung 1

Meist wird die Leitfähigkeit gemessen, wenn die Systeme Wasser-Alkohol-Seife bereits ins Gleichgewicht gekommen sind. Das Erreichen des Gleichgewichtes kann bei Solubilisation von höheren Alkoholen stunden- und tagelang dauern. Wir haben gefunden, daß nach Zugabe eines kleinen Überschusses von Oktyl- oder Nonylalkohol zu Na-Cetyl-Sulfat-Lösungen (60°, oberhalb der kritischen Konz.) während der Einstellung des Gleichgewichtes auch der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit über ein Maximum geht.

Die Leitfähigkeitserhöhung bei Hexanolzugabe kann höchstwahrscheinlich nicht auf einen Umbau der großen Na-Cetyl-Sulfat-Mizellen in kleinere zurückgeführt werden denn Harkins[1]) zeigte am System Na-Dodecylsulfat-Butanol-Wasser, daß die Butanolzugabe mit einer Intensivierung der I-Bande im Röntgendiagramm einhergeht. Diese Bande erscheint in genügend butanolhaltigen Lösungen bei tieferen Na-Dodezyl-Sulfat-Konzentrationen als in reinen Seifenlösungen. Harkins schließt daraus, daß sich größere oder besser geordnete Mischmizellen bilden, in die der Alkohol genau so eingebaut ist wie ein Seifenion.

Ich glaube, daß sich die weniger löslichen Substanzen Na-Cetyl-Sulfat und Hexanol zu noch größeren und stabileren Mizellen zusammenlegen.

[1]) Harkins und Mittelmann: J. Coll. Sci. **4** (1949) 367.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Univ. Zagreb, Kroatien, Jugoslavien

Über komplexe Fällungserscheinungen der Silberphosphat-Sole in statu nascendi

Von E. Matijević und B. Težak

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 20. September 1953)

Einführung

Bei der Elektrolytkoagulation der lyophoben Kolloide kommt die entscheidende Rolle der Wertigkeit der Gegenionen zu. Wir haben systematische Untersuchungen dieser Erscheinungen hauptsächlich mit den Silberhalogenid-Solen durchgeführt (1).

Außerordentlich günstig zeigten sich zu diesem Zweck die betreffenden negativen Sole, da eine ganze Auswahl Kationen verschiedener Wertigkeiten für die Koagulation als Gegenionen gebraucht werden können. Auf Schwierigkeiten stößt man aber, wenn analoge Experimente mit den positiven Solen angestellt werden sollen, besonders bei Gegenionen (in diesem Falle Anionen) höherer Valenz. Einerseits hydrolysieren die Salze mehrbasiger Säuren unter Bildung von Anionen verschiedener Valenz, je nachdem, welcher p_H-Wert in der Lösung eingestellt wird. Andererseits bilden die meisten der mehrwertigen anorganischen Anionen schwerlösliche Salze mit dem Silberion. Während die Koagulationseffekte des Nitrat- und Sulfations auf die positiven Silberhalogenid-Sole ohne weiteres festgestellt werden konnten (2), sind die Effekte mit den dreiwertigen Ionen meist so verwickelt, daß es ziemlich schwer ist, ein klares Bild zu schaffen.

Wir haben versucht, an einem Beispiel, und zwar dem des Phosphations, die Bildung der Sole mit den Silberionen ohne die Halogenid-Komponente und in ihrer Gegenwart zu verfolgen. Da wir dabei, dem Charakter und der Zusammensetzung nach, verschiedene Fällungssysteme mit mehreren Maxima und Minima feststellen konnten, können wir mit Recht über „komplexe Fällungserscheinungen" sprechen.

Beschreibung der Versuchsergebnisse

A. Die Fällungskurve des Systems Silbernitrat-Alkaliphosphat

Die Methode der Vorbereitung der Sole *in statu nascendi* und die Bestimmung der Trübungswerte (tyndallometrische Werte) haben wir ausführlich schon früher beschrieben (3). Auch bei diesen unseren Versuchen hatten wir die Silbernitrat-Lösung in einer und alle andere Komponenten in der anderen Eprouvette und verfolgten mittels des Trübungsmeters von Zeiß (kombiniert mit dem Pulfrich-Photometer) die Trübungsänderungen von dem Moment der Vermischung der Lösungen.

Die p_H-Werte wurden mit der Glaselektrode (p_H-Meter Macbeth) gemessen und die Ladung der Sole qualitativ mittels einer einfachen elektrophoretischen Einrichtung und Spalt-Ultramikroskop bestimmt.

Die Abb. 1 stellt die 10-Minuten Fällungskurve (Konzentrations - Tyndallogramm) des Systems $AgNO_3$ — Na_3PO_4 dar, wenn die Konzentration des Silbernitrats konstant gehalten und die Konzentration des tertiären Natriumphosphats systematisch von 0,05 n bis 0,0001 n geändert wird. Weiterhin sind auch die gemessenen p_H-Werte der betreffenden Systeme eingezeichnet. Man kann zwei ausgeprägte Fällungsmaxima unterscheiden. Das erste Maximum entwickelt sich bei höheren Na_3PO_4-Konzentrationen und dementsprechend höheren p_H-Werten, während sich das zweite sehr steile Maximum bei weit niedrigeren Konzentrationen und in angenähert neutraler Lösung bildet. Wir konnten feststellen, daß das zweite Maximum

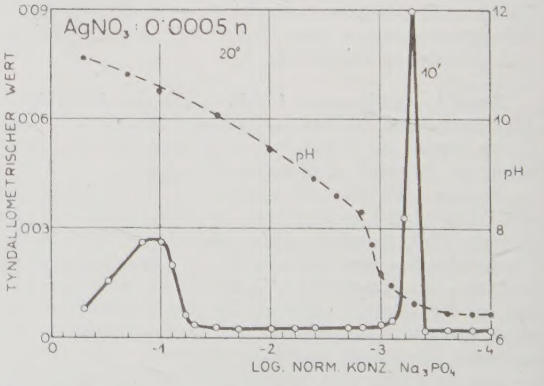


Abb. 1. Konzentrations-Tyndallogramm des Systems $AgNO_3$ — Na_3PO_4 · $AgNO_3$: 0,0005 normal, Na_3PO_4 : 0,5 — 0,001 normal. 10 Minuten nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten. Die gestrichelte Kurve stellt die entsprechenden p_H-Werte dar.

einige Stunden beständig bleibt und im großen Maße vom p_H abhängig ist. Es zeigt sich immer, wenn sich der p_H-Wert dem Neutralgebiete nähert. Als Beispiele sind die Abb. 2 und 3 angeführt. In der Abb. 2 sind die Kurven der p_H-Werte durch Zusatz von HNO_3 beeinflußt gewesen, und als Folge verschieben sich auch die Fällungsmaxima zu immer höheren Konzentrationen des tertiären Natriumphosphats. Abb. 3 stellt Versuche dar, die umgekehrt ausgeführt wurden: die Konzentration von Na_3PO_4 ist in jedem System konstant gewesen, während die Konzentration von HNO_3 systematisch variiert wurde. Auch hier zeigten sich dieselben Maxima bei entsprechenden p_H-Werten. Bei dieser Versuchsreihe ist die Konzentration des Silbernitrats doppelt gewesen. Als Folge haben sich die tyndallometrischen Werte erheblich erhöht, die Breite der Maxima ist aber gleich geblieben.

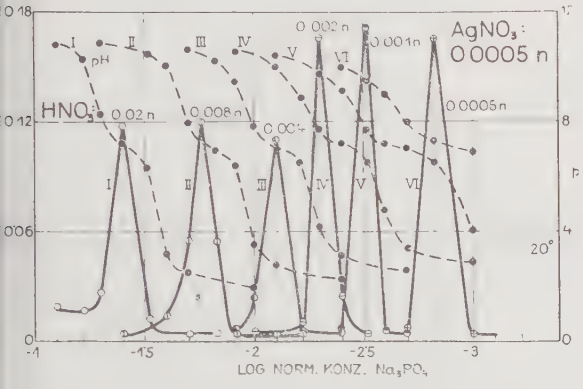


Abb. 2. Konzentrations-Tyndallogramme derselben Systeme wie in der Abb. 1, wenn Salpetersäure zugesetzt wird. Jedes Maximum stellt ein System mit einer anderen aber konstanten Konzentration von HNO_3 dar. Ausgezogene Kurven: die tyndallometrischen Werte, gestrichelte Kurven: die p_H-Werte

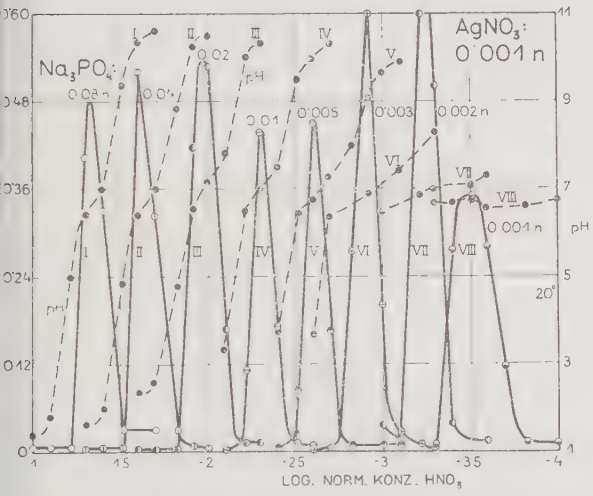


Abb. 3. Konzentrations-Tyndallogramme der Systeme $AgNO_3$ — Na_3PO_4 — HNO_3, wenn die Konzentration der ersten beiden Komponenten konstant gehalten wird, während die Konzentration von HNO_3 systematisch geändert wird. Die Konzentration von $AgNO_3$ ist in allen Systemen die gleiche (0,0010 normal); jedem Maximum kommt eine andere, jedoch konstante Konzentration von Na_3PO_4 zu. Ausgezogene Kurven: die tyndallometrischen Werte, gestrichelte Kurven: die p_H-Werte.

Die Abb. 4 gibt die Beziehung der Konzentration von Na_3PO_4 und HNO_3 im Punkte, in dem die Trübung ihren höchsten Wert erreicht. Die Beziehung zeigt einen linearen Gang mit einem milden Knick. Dabei ist kein besonderer Einfluß der Solkonzentration oder der verschiedenen Arten der Vorbereitung der Sole (die in Abb. 2 und 3 dargestellt sind) zu merken.

Ähnliche Maxima erhielten wir, wenn zu dem System $AgNO_3$ — NaH_2PO_4 Natronlauge zugesetzt wurde, und zwar einerlei, ob wir die Konzentration von NaOH konstant hielten und die Konzentrationsgradienten von NaH_2PO_4 änderten oder umgekehrt. Abb. 5 stellt solche Versuchsergebnisse dar, und die Abb. 6, die analog der Abb. 4 ist, zeigt die entsprechende Beziehung von NaOH und NaH_2PO_4 bei der maximalen Trübung.

Wenn die Fällung des Silberphosphats durch das sekundäre Phosphat (K_2HPO_4) hervorgerufen wird, erhält man Fällungs-

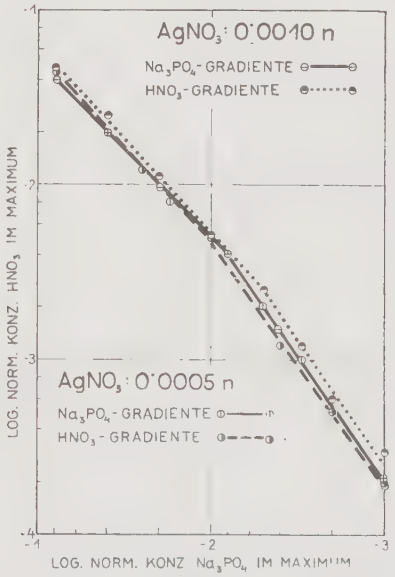


Abb. 4. Die Beziehung zwischen den Konzentrationen von HNO_3 und Na_3PO_4 im Punkte der maximalen Trübung in den Systemen $AgNO_3$ — Na_3PO_4 — HNO_3. Die Werte sind aus der Abb. 2 und 3 entnommen, sowie auch aus anderen Konzentrations-Kombinationen der Grundkomponenten, die hier einzeln nicht dargestellt sind.

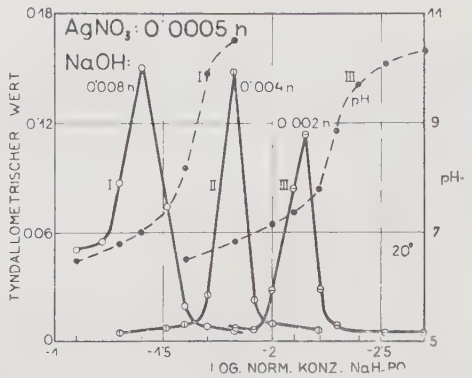


Abb. 5. Konzentrations-Tyndallogramme der Systeme $AgNO_3$ — NaH_2PO_4, wenn NaOH zugesetzt wird. Die Konzentration von $AgNO_3$ ist konstant (0,0005 normal), während die Konzentration von NaH_2PO_4 systematisch geändert wird. Jedes Maximum stellt ein System mit einer anderen aber konstanten Menge von NaOH dar.

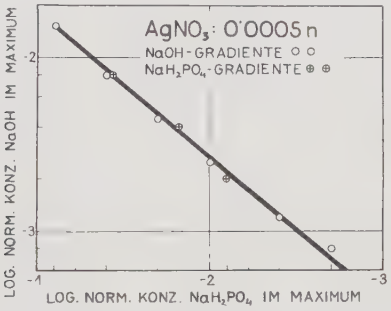


Abb. 6. Die Beziehung zwischen den Konzentrationen von NaOH und NaH_2PO_4 im Punkte der maximalen Trübung der Fällungssysteme $AgNO_3$ — NaH_2PO_4 — —NaOH, die als Beispiel in der Abb. 5 dargestellt sind.

maxima, die bedeutend breiter sind. Die Abb. 7 zeigt solche Maxima bei verschiedenen $AgNO_3$-Konzentrationen und die Abb. 8 die Verschiebung eines dieser Maxima, wenn Salpetersäure zugesetzt wird. Die p_H-Werte ändern sich — besonders beim Ausbleiben von HNO_3 — weitaus gelinder.

Mit dem primären Phosphat konnte ohne Zusatz der Lauge kein Silberphosphat-Sol erzeugt werden.

B. Die Fällungskurve des Systems Silbernitrat - Kaliumbromid - Alkaliphosphat

Wenn den oben beschriebenen Fällungssystemen noch Kaliumbromid zugesetzt wird, haben wir den Fall, wo sich zwei schwerlösliche Systeme bilden; das Silberphosphat und das Silberbromid. Weiterhin können die Phosphationen als Koagulatoren (Gegenionen) wirken, und zwar dann, wenn die Konzentration des Silbernitrats die des Kaliumbromids übertrifft (wenn also das positive Silberbromid-Sol gebildet wird). Es ist deswegen interessant gewesen

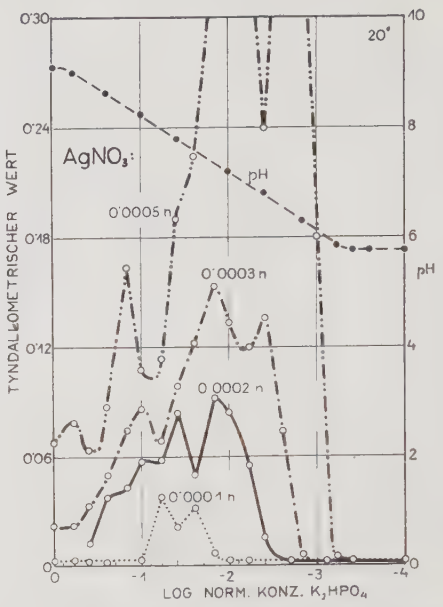


Abb. 7. Konzentrations-Tyndallogramme der Systeme $AgNO_3$ — K_2HPO_4. Jede Kurve stellt ein System mit einer anderen aber konstanten Konzentration von $AgNO_3$ dar, während die Konzentration von K_2HPO_4 systematisch geändert wird

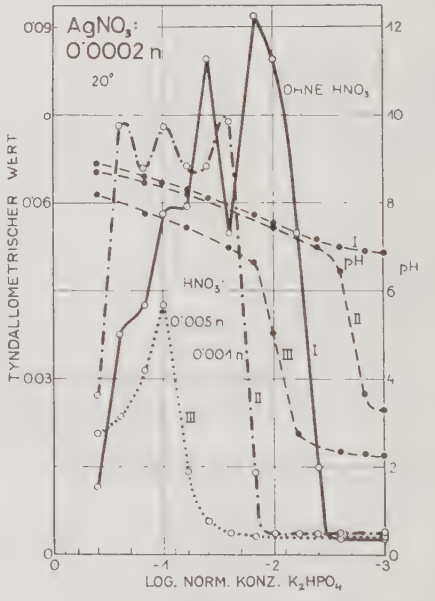


Abb. 8. Konzentrations-Tyndallogramme der Systeme $AgNO_3$ — K_2HPO_4, wenn HNO_3 zugesetzt wird. 10 Minuten nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten. Ausgezogene Kurven: die tyndallometrischen Werte, die gestrichelten Kurven: die p_H-Werte

zu prüfen, ob man unter solchen Umständen getrennte Fällungsmaxima erhalten könnte und wie sich die Systeme gegenseitig beeinflussen.

Die Abb. 9 ist die Darstellung der Fällungskurve die man erhält, wenn bei kon-

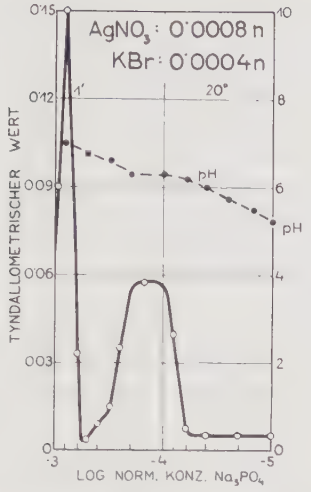


Abb. 9. Konzentrations-Tyndallogramme des Systems $AgNO_3$ (0,0008 normal) — KBr (0,0004 normal) — —Na_3PO_4 (variiert). 1 Minute nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten

stanten Konzentrationen von $AgNO_3$ (0,0008 n) und KBr (0,0004 n) die Konzentration von Na_3PO_4 systematisch geändert wird (von 0,001 n bis 0,00001 n). Von den zwei Maxima gleicht das erste dem Kurvenverlauf, der sich auch ohne Kaliumbromid ausbildet und dem Silberphosphat entspricht. Das zweite Maximum entsteht durch die Wirkung des zugesetzten Bromids. Wenn diesen Systemen noch HNO_3 zugegeben wird, verschiebt sich das erste Maximum nach höheren Phosphat-Konzentrationen, und das zweite Maximum folgt dieser Verschiebung in der gleichen Richtung unter Verengung des dazwischen bestehenden Minimums (Abb. 10 und 11).

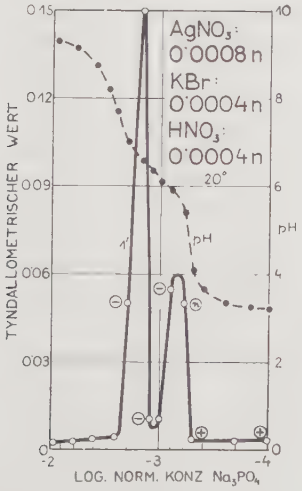


Abb. 10. Dasselbe System wie in der Abb. 9, wenn HNO_3 (0,0004 normal) zugesetzt wird. Die Ladung der Sole ist in den Kreisen bezeichnet

Die eingezeichneten p_H-Kurven zeigen die gleichzeitige Änderung der p_H-Werte bei den beschriebenen Systemen.

Mit dem sekundären Phosphat konnte man in Anwesenheit des Kaliumbromids keine unterscheidende Maxima erhalten, da der Zusatz von K_2HPO_4 gerade solche Effekte hervorruft, unter denen sich die Fällungserscheinungen der beiden schwerlöslichen Systeme überlagern.

Die reine Koagulationswirkung kommt am besten zum Vorschein beim Zusatz vom primären Phosphat zu dem positiven Silberbromid-System. Wie wir schon erwähnten, bildet sich mit NaH_2PO_4 kein Silberphosphat-Niederschlag, so daß nur das Silberbromid-Sol entstehen kann. Abb. 12

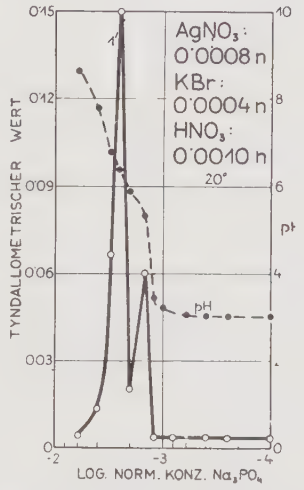


Abb. 11. Dasselbe System wie in der Abb. 9, wenn HNO_3 (0,0010 normal) zugesetzt wird

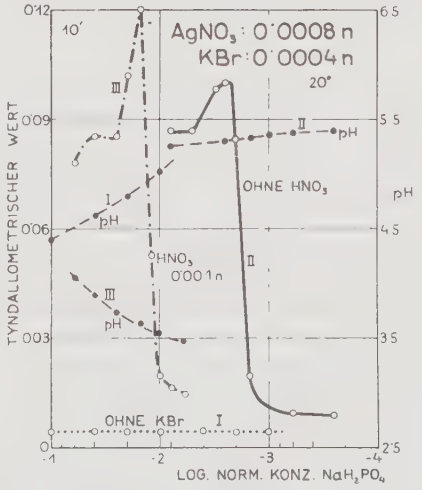


Abb. 12. Konzentrations-Tyndallogramm des Systems $AgNO_3$ (0,0008 normal) — KBr (0,0004 normal) — —NaH_2PO_4 (variiert) ohne HNO_3 und wenn HNO_3 (0,0010 normal) zugesetzt wird

zeigt zwei typische Koagulationskurven, die mit NaH_2PO_4 erhalten wurden, und zwar ohne Zugabe von HNO_3 und dann, wenn HNO_3 in 0,001 norm. Konzentration zugegeben wurde. Aus diesen Konzentrations-Tyndallogrammen ist ersichtlich, daß die kritische Koagulations-Konzentration unter Zusatz von Salpetersäure einen höheren Wert erreicht. Die entsprechenden p_H-Werte sind mit eingezeichnet. Wir haben den Einfluß der zugesetzten Salpetersäure stufenweise verfolgt und immer die korrespondierenden p_H-Werte bestimmt. Die Beziehung zwischen den kritischen Koagulations-Konzentrationen und dem zugehörigen p_H-Wert ergibt sich in Gestalt einer typischen S-Kurve, die die Abb. 13 zeigt.

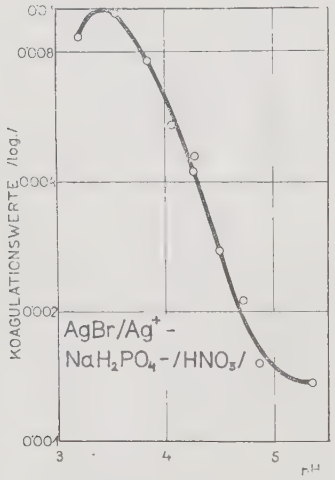


Abb.13. Die Beziehung zwischen den kritischen Koagulations-Konzentrationen und dem p_H-Wert in dem System $AgNO_3$ — KBr — NaH_2PO_4. Die Änderung von p_H wurde durch den Zusatz von HNO_3 hervorgerufen.

Diskussion

Es war schon im Voraus zu erwarten, daß die untersuchten Systeme sehr verwickelte Fällungserscheinungen zeigen werden. Im Fällungssystem: Silbernitrat - Kaliumbromid - Alkaliphosphat müssen wir insgesamt mit der Bildung von drei verschiedenen schwerlöslichen Salzen rechnen, nämlich des Silberoxyds, Silberbromids und Silberphosphats. Glücklicherweise bestehen für jedes der genannten schwerlöslichen Systeme gewisse Einschränkungen, die die Ausfällung der Niederschläge auf ein begrenztes Konzentrationsgebiet der Fällungskomponenten herabdrücken.

Die Ausfällung des Silberoxyds hängt hauptsächlich vom p_H ab. Das Löslichkeitsprodukt des Silberoxyds beträgt:

$$L_{Ag_2O} = [Ag^+] \cdot [OH^-] = 2{,}7 \times 10^{-8}.$$

Aus diesem Werte ist leicht zu errechnen, daß das Ausfallen des Oxyds bei $p_H \sim 9{,}4$ erfolgen wird, wenn die Konzentration des Silberions 0,001 normal ist. Da die Konzentration in unseren Versuchen meistens unterhalb 0,001 n lag, ist die Ausscheidung des Silberoxyds erst bei noch höherem p_H möglich. In diesem Gebiete liegt auch das erste Maximum in der Abb. 1, so daß es am wahrscheinlichsten ein Silberoxyd-Maximum ist. Das Abfallen der Trübungswerte bei noch höheren Konzentrationen von Na_3PO_4 deutet die Komplexbildung in der Elektrolytlösung an. In demselben Konzentrationsgebiet erhält man auch Maxima, wenn als weitere Komponente Kaliumbromid zugesetzt wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich in diesem Falle ein gemischtes Fällungssystem bildet, das aus Silberoxyd und Silberbromid besteht. Die Koagulation des Silberbromids kann hier das Natriumion hervorrufen, da das Sol wegen der Umladung negativ ist, und das Natriumion in der Konzentration anwesend ist, die der Größenordnung nach der kritischen Koagulations-Konzentration der einwertigen Gegenionen entspricht.

Das Silberphosphat-Fällungssystem ist schon Gegenstand von Untersuchungen gewesen, besonders weil es sich wegen seiner geringen Löslichkeit (4) (die ungefähr der Löslichkeit des Silberchlorids gleicht) für analytische Zwecke eignet (5). In dem Schrifttum sind wiederholt Beweise dafür zu finden, daß die ausgeschiedene feste Phase bei der Silberphosphat-Niederschlagbildung ausschließlich aus Ag_3PO_4 bestehe (6). Die Löslichkeit der primären und sekundären Silberphosphate ist bedeutend größer, so daß es außer Zweifel ist, daß sich bei den von uns verwendeten Konzentrationen der Fällungskomponenten, Ag_2HPO_4 und AgH_2PO_4 als Niederschläge bilden könnten (7). Man kann dann auch die Fällungsmaxima in den Abb. 1, 2, 3, 5, 7 und 8 verstehen, die immer im p_H-Gebiete entstehen, wo die PO_4^{3-}-Ionen überwiegend anwesend sind. Mit dem tertiären Natriumphosphat ist das Maximum ziemlich schmal und seine Breite von der $AgNO_3$-Konzentration unabhängig, was leicht verständlich ist, da das kritische p_H-Gebiet so eng ist, daß die Grenzen das Maximums dadurch bestimmt sind.

Bei der Anwendung von sekundären Phosphaten sind die Fällungsmaxima erheblich breiter, weil sich auch das kritische p_H-Gebiet auf ein viel größeres Konzen

trationsintervall der Phosphat-Fällungskomponente erstreckt. Hier kommt deswegen auch der Einfluß der Konzentrationsänderung des Silbernitrats klar zum Vorschein.

Die erwähnten und auch andere Eigenschaften dieser Fällungsmaxima (die Größe der Teilchen, ihre Bildungsgeschwindigkeit, Stabilität u. a.) ließen uns vermuten, daß es sich hier um Kristallisationsmaxima handelt (8). Es bedurfte aber eines weiteren Beweises, ob diese Maxima wirklich als Folge eines direkten Kristallisations-Wachstums entstehen oder ob die Koagulation der überwiegende Vorgang ist. In manchen Fällen kann die Frage beantwortet werden, wenn den Fällungssystemen kleine Mengen von Gelatine zugesetzt werden (9). Kristallisationsmaxima bleiben auch in der Gegenwart von Gelatine unverändert, während Konzentrationsmaxima (Koagulationsmaxima) verschwinden. Abb. 14 stellt Versuchsergebnisse dar, die unter Zusatz von

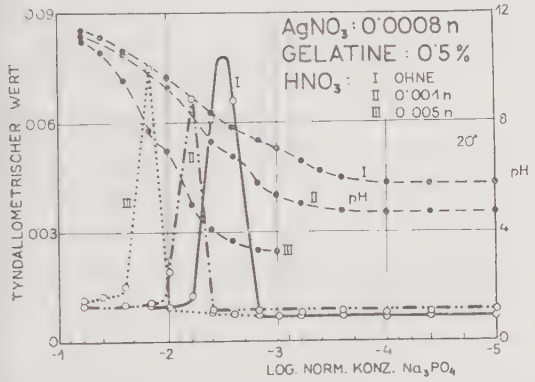


Abb. 14. Einfluß der Gelatine (0,5%) auf die Fällungssysteme $AgNO_3$ — Na_3PO_4 ohne HNO_3 und in Anwesenheit von HNO_3 · $AgNO_3$: 0,0008 normal, Na_3PO_4 variiert. 60 Minuten nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten

0,5% Gelatine ausgeführt wurden. Die Maxima zeigen sich wieder in derselben Form, wie auch ohne Gelatine, so daß unsere Vermutungen über die Kristallisations-Natur der Silberphosphat-Maxima als richtig angenommen werden können.

Die Versuchsergebnisse mit zugesetztem KBr zeigten, daß neben dem Ag_3PO_4-Maximum ein weiteres Maximum entsteht. Dieses Maximum ist das eigentliche Silberbromid-Sol, das durch die negativen Ionen der Elektrolytlösung koaguliert wird. Aus der Abb. 9 ergibt sich die kritische Koagulations-Konzentration (10) mit dem Wert von $\sim 6 \times 10^{-5}$ n des Natriumphosphats. Da wir das $AgNO_3$ im Überschuß haben, bezieht sich dieser Wert auf das PO_4^{3-}-Ion. Die Größe des Koagulationswertes bestätigt, daß die dreiwertigen Ionen die Koagulation hervorrufen, da der Koagulationswert der Wirkung der dreiwertigen Gegenionen entspricht.

Beim Zusatz von HNO_3 verschiebt sich die Koagulationsgrenze nach höheren Konzentrationen (Abb. 10 und 11). Diese Erscheinung kann als Folge des teilweisen Übergangs des dreiwertigen in das zweiwertige Phosphat verstanden werden. Deswegen benötigt das System mehr Natriumphosphat, um über genügende Menge des Phosphations in der Elektrolytlösung zu verfügen, die dann die Koagulation wieder hervorruft. Die qualitativen elektrophoretischen Messungen zeigten, daß das Silberbromid-Sol im Maximum umgeladen wird (Abb. 10). Bei der Elektrolytkoagulation mit mehrwertigen anorganischen Ionen ist das ein normaler Fall. Wenn Gelatine zugegeben wurde, verschwindet das Silberbromid-Maximum, was als ein weiterer Beweis seines Koagulations-Charakters angesehen werden kann.

Schließlich üben die primären Alkaliphosphate auf das Silberbromid-System normale Koagulationseffekte aus, die in der Abb. 12 dargestellt wurden. Der Koagulationswert ohne Zusatz von HNO_3 entspricht der kritischen Konzentration der zweiwertigen Gegenionen. Beim Zusatz der Salpetersäure nähert sich die kritische Koagulations-Konzentration dem Werte der einwertigen Gegenionen. Den Übergang ergibt uns klar die Abb. 13.

Auf diese Weise konnten wir mit unserer Methode der Verfolgung der Erscheinungen an Fällungs-Systemen *in statu nascendi* manche Fragen beantworten, die sonst schwer zu lösen wären. Bei geeigneter Auswahl der Versuchsbedingungen ist es möglich gewesen, Phänomene zu unterscheiden, die sonst kumulativ auftreten und das ganze Bild verwickeln. Die beschriebenen Versuche zeigen, daß wir in den untersuchten Systemen komplexe Fällungserscheinungen vor uns haben.

Es sind aber immer noch manche Fragen unbeantwortet geblieben, für deren Lösung noch andere Versuchsmethoden zur Hilfe kommen müßten. Erst bei der Anwendung der röntgenographischen Strukturanalyse, weiterhin der Mikromethoden in der chemischen Analyse der gebildeten Sole könnte man noch ein tieferes Eindringen in das komplexe Gebiet dieser Fällungssysteme

erwarten. Wir wollen nur erwähnen, daß zum Beispiel das Silberphosphat-Maximum, obwohl es so schmal ist, verschiedenen Charakter am Anfang und am Ende des Maximums aufweist. Die erste Stabilisationsgrenze (bei höheren Phosphat-Konzentrationen) besteht aus kleinen Teilchen, die im durchfallenden Lichte weiß sind und lange Zeit stabil bleiben, während die andere Stabilisationsgrenze (bei niedrigeren Phosphat-Konzentrationen) aus Solen mit groben gelben Teilchen bestehe, die bald vollständig sedimentieren.

Schließlich soll erwähnt werden, daß die Vorversuche mit dem System Silbernitrat-Natriumarsenat analoge Effekte ergaben.

Zusammenfassung

Es wurden Fällungssysteme Silbernitrat-Alkaliphosphat und Silbernitrat-Alkaliphosphat-Kaliumbromid tyndallometrisch untersucht, wobei festgestellt wurde, daß sich in dem Fällungssystem $AgNO_3$—Na_3PO_4 zwei Maxima bilden: das Silberoxyd- und das Silberphosphat-Maximum, während beim Zusatz von KBr noch ein weiteres Silberbromid-Maximum entsteht. Der Einfluß zugesetzter Salpetersäure wurde systematisch geprüft und die betreffenden p_H-Werte mittels der Glaselektrode bestimmt. Das Silberphosphat-Maximum wird immer bei ungefähr demselben p_H-Wert gebildet. In der Diskussion ist der Charakter der Maxima besprochen. Unter Anwendung kleiner Mengen von Gelatine konnte festgestellt werden, daß das Silberphosphat-Maximum ein Kristallisationsmaximum, während das Silberbromid ein Koagulationsmaximum ist.

Literatur

1) Težak, B., E. Matijević und K. Schulz, J. Phys. & Colloid Chem. **55**, 1567 (1951); E. Matijević u. B. Težak, Kolloid-Z. **125**, 1 (1952); B. Težak, E. Matijević, K. Schulz, M. Mirnik, J. Herak, V. B. Vouk, M. Slunjski, S. Babić, J. Kratohvil und T. Palmar, J. Phys. Chem. **57**, 301 (1953).

2) Herak, J. und B. Težak, Arhiv kem. **25**, 87 (1953); **26**, 1 (1954).

3) Težak, B., E. Matijević und K. Schulz, J. Phys. & Colloid Chem. **55**, 1557 (1951); E. Matijević und B. Težak, Kolloid-Z. **125**, 1 (1952).

4) Böttger, W., Z. physik. Chem. **46**, 602 (1903); I. Tananaev, S. Chrelashvili und N. Sheliya, Trudy Tbil. Khim. Inst., Gruzinskii Filial Akad. Nauk **2**, 157 (1940); zit. nach C. A. **37**, 1914 (1943).

5) Dworzak, R. und W. Reich-Rohrwig, Z. anal. Chem. **77**, 14 (1929); A. Sanfourche und B. Focet, Bull. soc. chim. France **53**, 963 (1933); A. B. Gerber und F. T. Miles, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 519 (1938); G. Brunisholz, Helv. Chim. Acta **30**, 2028 (1947); R. Flatt und G. Brunisholz, Anal. Chim. Acta **1**, 124 (1947).

6) Hubicki, W., Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Lublin-Polonia, Sect. AA **2**, No. 9, 153 (1947); R. Flatt und G. Brunisholz, Anal. Chim. Acta **1**, 124 (1947).

7) Flatt, R. und G. Brunisholz, Helv. Chim. Acta **34**, 692 (1951).

8) Težak, B., Arhiv kem. **19**, 19 (1947).

9) Težak, B. und S. Kratohvil-Babić, Arhiv kem. **24**, 67 (1952).

10) Zur Methode der Bestimmung der kritischen Koagulations-Konzentration vgl. B. Težak, E. Matijević und K. Schulz, J. Phys. & Colloid Chem. **55**, 1557 (1951).

Aus der Abteilung für Kolloidchemie der Universität Kiel

Modellversuche zur Synthese mizellarer Strukturen

Von Heinrich Thiele

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Oktober 1953)

Mizellare Strukturen in nativen Stoffen zeigen Quellung und Doppelbrechung. Die Bedeutung dieser Feststellung ist auch heute nicht verringert, Naegeli (1) erkannte damals, daß die meisten Naturstoffe kolloid sind. Daher zeigen sie Quellung, aber sie sind nicht amorph, daher zeigen sie Doppelbrechung. An zahlreichen Beispielen aus Tier- und Pflanzenwelt wurden, insbesondere von Ambronn (2), W. J. Schmidt (3) und A. Frey-Wißling (4), diese Eigenschaften untersucht und beschrieben. Als einige Beispiele sind zu nennen: Stärke, Zellulose, Seide, Wolle, Haar, Muskel, Nerv, Sehne, Knochen, Zahn Perlen, Sehzellen, Chitin und Chromosomen.

Nach dieser Analyse erschien es wünschenswert, eine Synthese zu versuchen, wenn es gelingen würde, anisometrische Kolloide — Fäden oder Plättchen — geordnet zu koagulieren und ein Gel mit geordneten Teilchen darzustellen. Solche Gele bilden sich, wenn man allmählich Ionen in ein Sol eindiffundieren läßt. Die Teilchen ordnen sich zu einem quellbaren und doppelbrechenden Gel (5).

Das Sol — etwa 1%iges Alginat — befinde sich in dünner Schicht in flacher Glasschale. Dahinein bringt man 1 Tropfen von 0,3 molarem $CuCl_2$. Die Cu-Ionen diffundieren in das Alginatsol und tauschen dabei dessen Na-Ionen aus. Danach erfolgt ein Ausrichten der Alginatfäden und schließlich ein Festlegen zum Gel. Das fast durchsichtige Gel zeigt Quellung und Doppelbrechung, hat also eine mizellare Struktur im Sinne der Definition von

Naegeli. Bei dieser Synthese mizellarer Strukturen ist es weniger wichtig, ob man Kolloide anorganischer oder organischer Natur verwendet, ob diese durch mehr heteropolare oder mehr homöopolare Bindungen aus Haupt- oder Nebenvalenzen gehaltene Fäden oder auch Plättchen sind. Sie müssen nur Fließanisotropie und Gelbildung zeigen, wie man nicht anders erwarten konnte. Bisher wurden solche ionotropen Gele dargestellt aus den Solen von V_2O_5 nach Biltz, bestimmten Fe-Oxyden, Bentonit, Graphitsäure und Quecksilbersulfosalizylsäure. Dazu können nun natürliche Kolloide wie Pektin, Alginat und Nucleinsäure hinzugefügt werden.

Den Grad der Ausrichtung und Ordnung der Fäden und Plättchen im Gel kann man mit dem Drehkompensator im Polarisationsmikroskop messen und findet Reproduzierbarkeit bei großen Werten mit einem Fehler von 5%, bei kleineren Werten von 20%. Durch Ionenaustausch sind die ionotropen Gele völlig reversibel wieder zu einem Sol peptisierbar. Damit sind Reproduzierbarkeit und Reversibilität des Vorgangs gegeben.

Danach konnte man die einzelnen Faktoren bestimmen, welche die Art und den Grad der Ausrichtung der Kolloidteilchen bestimmen. Vor allem sind hier von Einfluß a) Art und Konzentration des Kolloids, b) Radius und Valenz der Gegenionen (6). Nebenionen sind meist weniger wirksam, wie dies auch bei der Flockung bekannt ist. Fügt man zuvor zu dem Sol steigende Mengen Elektrolyt, so kann man den Ordnungsgrad der Teilchen im Gel willkürlich variieren und bis auf den Wert Null herabsetzen (7).

Als Besonderheit zeigt das V_2O_5-Sol nach Biltz mit steigender Solkonzentration eine Vorzeichenumkehr der Doppelbrechung. Diese Erscheinung ließ sich dadurch aufklären, daß heterodisperse Sole beim Eindiffundieren von Ionen eine Trennung der verschiedenen Teilchen erfahren. Gleichartige Teilchen finden wie in der Taktophase zueinander und vereinigen sich. Diese Auffassung wurde bewiesen einmal durch Auflösen der einen Art von Teilchen mittels Li-Ionen und dann durch Darstellen eines kaum alternden V_2O_5-Soles ohne Taktophase aus $LiVO_3$ (8).

Daß die Teilchen nicht durch Kräfte der Oberflächenspannung gerichtet werden, hatten wir bemerkt. Ein Ansatz unter Heranziehung des Diffusionspotentials führte nicht zum Ziel. Anstelle von festem Salz, das zu Fehlschlüssen führte, wird nun gleichmäßig eine 0,3 molare Elektrolytlösung verwendet. Dann ergeben sich quantitative Beziehungen, wie man sie beim Ionenaustausch seit Jenny und Wigner kennt, sowie bei der Flockung seit Schulze-Hardy und Hofmeister. Ionenradius und Valenz sind wichtige Faktoren (9).

Ein weiterer Fortschritt wurde gemacht, als sich zeigte, daß man außer der tangentialen Anordnung auch eine reproduzierbare radiale Orientierung der Fäden u. Plättchen im Gel bewirken kann. Darüber hinaus wurden Ionogele mit teils tangential und teils radial geordneten Teilchen dargestellt. Insgesamt sind damit bisher vier Arten von Strukturen darzustellen:

1. Tangentiale in allen Abstufungen bis zum
2. amorphen, isotropen Gel, dann
3. nur radiale und
4. radiale und tangentiale.

Bei den radialen Bildungen wurden Asteride erster Art und solche zweiter Art unterschieden. Solche erster Art bilden sich nur aus Solen mit verschiedenartigen Teilchen wie etwa V_2O_5 nach Biltz gealtert. Asteride zweiter Art bilden sich auch aus homodispersen Solen, aber nur bei bestimmten Solkonzentrationen. Beide asteriden Formen zeigen bei der Alterung eine heterogene Synaerese.

Durch Ausblühenlassen des Elektrolyten wurden trockene Dauerpräparate erhalten, welche viele Monate lang unverändert Quellung und Doppelberechnung zeigten.

Anstelle der zentrifugalen Diffusion kann man umgekehrt einen Soltropfen in Elektrolyt hineinbringen und durch zentripetale Ionendiffusion die Kolloidteilchen im Soltropfen ausrichten.

Abb. 1 zeigt Alginattropfen in einer Lösung von $CuCl_2$ im polarisierten Licht mit dem Achsenkreuz doppelbrechender Kristalle. Sie haben eine äußerliche Ähnlichkeit mit Stärkekörnern im polarisierten

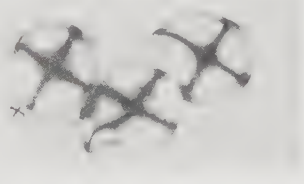


Abb. 1. Zentripetale Ionendiffusion, Alginat in $CuCl_2$

Licht, aber das Stärkekorn bildet sich nach den bisherigen Kenntnissen von einem Kern ausgehend zentrifugal, und zwar durch Apposition und Intussuszeption (10). Trotz äußerer Ähnlichkeit ist es also in diesem Falle nicht erlaubt, in den abgebildeten Alginattropfen ein Modell für das Stärkekorn sehen zu wollen. Vermutlich hat das Stärkekorn auch radiale Struktur. Hier sollte nur gezeigt werden, daß man die Ionen auch von außen nach innen diffundieren lassen kann.

Während bei all diesen Versuchen das Sol, in dünner Schicht angewendet, eigentlich zweidimensionale, jedenfalls nur dünne Gebilde darzustellen ermöglicht, sind wir dazu übergegangen, auch dreidimensionale Formen als größere längliche oder runde Gebilde — Röhren und Kugeln — aufzubauen, was sich unschwer erreichen läßt.

Abschließend läßt sich zusammenfassen: Diffundieren Ionen in bestimmte Sole mit anisometrischen Teilchen, so bilden sich reproduzierbar und reversibel verschiedene mizellare Strukturen mit den geforderten Eigenschaften: Quellung und Doppelbrechung.

Als nächste Aufgabe waren biologische Strukturen bestimmter Art im Modell zu schaffen. Anregungen hierzu bot die große Anzahl der bekannten Objekte reichlich, daher fiel die Auswahl nicht leicht. Zuvor mußte von diesen Modellen gefordert werden, daß sie keine bloßen äußerlichen Analoga sind. Sie sollen vielmehr möglichst weitgehend mit dem nativen Vorbild übereinstimmen. Aus diesem Grunde scheiden von vornherein aus: 1. Liesegangringe (11), denn Liesegangringe sind nicht-doppelbrechende, unquellbare, kristalline Niederschläge, entstanden aus zwei Ionen in einem Kapillarsystem, wie man sich leicht überzeugen kann (12). Rungebilder sind lediglich Diffusionsfiguren meist farbiger Stoffe in Kapillarsystemen, beeinflußt durch verschiedene Substanzen (13). Myelinfiguren oder Taktophasen oder die flüssigen Kristalle sind zwar doppelbrechende, aber keine quellbaren Gele (14).

Beim Eintrocknen biologischer Flüssigkeiten entstehen Kristalle mit verschiedenem Habitus, abhängig von der Art der anwesenden kolloiden Stoffe (15). Aber diese kristallinen Gebilde quellen nicht, sondern werden von Wasser gelöst. Auch das Ausblühen der Salze (16) führt zwar zu merkwürdigen Kristallformen, ergibt aber unquellbare, nur lösliche Kristalle. Auch die beim Abkühlen von Schmelzen entstandenen Sphärite (17) sind zwar zuweilen doppelbrechend, quellen aber nicht. Eine gewisse Beziehung finden wir zu den Traubemembranen aus Metallsilikaten und -Ferrocyaniden. Nur ist die Membran dünn und ihre Form unregelmäßig, weil abhängig von den Zufälligkeiten bei ihrer Bildung. Nach Freise (18) bildet sich eine Ferrocyanidmembran stets über eine kolloide Vorstufe hinweg. Diese wird dann durch die anwesenden Elektrolyte zur Membran unregelmäßig ausgeflockt. Man würde also der Übersichtlichkeit wegen besser die kolloide Vorstufe erst darstellen und dann dahinein Elektrolyte diffundieren lassen. Das geschieht beim ionotropen Gel.

Zusammengefaßt ergibt sich: Liesegangringe, Rungebilder, Myelinfiguren, Taktophasen, flüssige Kristalle, Ausblühformen, Sphärite, Seroskope und Traubemembranen können als Modell nicht genügen, weil sie entweder nur Doppelbrechung oder nur Quellung oder keine der beiden Eigenschaften aufweisen. Dagegen zeigen ionotrope Gele Doppelbrechung und Quellung und genügen daher der Forderung, sie sind mizellare Strukturen nach der Definition von Naegeli.

Wir wählen als ein etwas schwieriges Vorbild den tierischen Knochen. Er besteht bekanntlich aus einem anorganischen Anteil, dem $Ca_3(PO_4)_2$ und einem organischen Anteil, dem Collagen. Die mikroskopische Anatomie des Knochens ist eingehend und sorgfältig untersucht (19). Bauelement des Knochens ist das Osteon. Im Osteon liegen um den isotropen zentralen Havers-Kanal herum schraubenförmig tangentiale Spindeln von Kollagenfasern. Daher zeigt das mikroskopische Bild im polarisierten Licht einen dunklen isotropen Kern, den Haverskanal. Um diesen Kern erkennt man das Achsenkreuz einachsiger doppelbrechender Kristalle durch die tangentiale Orientierung der Kollagenfasern. Viele solcher Osteone liegen im Knochen mehr oder weniger geordnet nebeneinander und ergeben das bekannte histologische Bild.

Da zu Anfang das Kollagen auftritt, beginnen wir mit dem organischen Anteil.

Für unser Modell wählen wir wieder 1%iges Alginat in dünner Schicht, lassen aber nicht von einem Zentrum, sondern von mehreren Zentren ausgehend Elektrolyt in das Sol eindiffundieren. Die vielen

Zentren schaffen wir durch Versprühen einer 0,3 molaren $CuCl_2$-Lösung oder Verstäuben des festen Salzes über der Solfläche. Nach einigen Stunden sind Strukturen gewachsen, Abb. 3, welche denen des entkalkten nativen Knochens im Polarisationsmikroskop, Abb. 2, ähneln (20).

Anstelle von Alginat kann ebensogut eines der anfangs erwähnten Kolloide verwendet werden. Ebenso kann man die Art der Gegenionen verändern.

Die Übereinstimmung (21) des Modells mit dem negativen Vorbild ist nicht auf die

Abb. 2. Entkalkter Knochen. Femur vom Schaf, 300-fach, Nicols gekreuzt

Abb. 3. Ionotropes Gel von 1%igem Alginat mit $CuCl_2$, zweifach, Nicols gekreuzt

dunklen isotropen Zentren beschränkt (Havers-Kanal), sondern wir finden auch die Kittlinien, die General- oder Grundlamellen sowie die Breccien im Modell wieder. Anscheinend führen ähnliche Vorgänge zum Aufbau beider Strukturen.

Mit Sicherheit läßt sich sagen, daß kein Auskristallisieren von Sphäriten vorliegen kann. Denn erstens folgen die Richtzonen zweier Zentren nicht den Regeln von Popoff, sonst müßten kleinere Kerne eine Parabel bilden mit Richtung der Parabelachse zum größeren Kern. Zweitens findet man bei Sphäriten selten größere isotrope zentrale Räume (Havers-Kanal) und drittens niemals Grund- oder Generallamellen. Viertens können auch keine Breccien beobachtet werden. Alle diese Lamellen können bei der Bildung der Sphärokristalle gar nicht vorkommen. Dies liegt in der andersartigen Natur der Vorgänge begründet. Wie allgemein wird nämlich auch bei einer Sphärokristallisation alles an Beimengungen und Dispersionsmittel ausgeschieden und von den Sphärokristallen abgetrennt.

Demnach sind Vorbild und Modell sicher keine Sphärokristalle, sondern wir haben ein Modell der kollagenen Knochensubstanz mit vielen gemeinsamen Merkmalen vor uns. Das Bauprinzip ist vermutlich bei beiden ähnlich, nämlich das einer geordneten Koagulation oder Ionotropie. Um von vornherein Mißverständnisse auszuschließen, ist ausdrücklich zu betonen, daß hier keine Knochensubstanz synthetisiert worden ist, sondern allein das mikroskopische Bild der kollagenen Substanz im Modell nachgebildet wurde. Da beide — Vorbild und Modell — in den Einzelheiten übereinstimmen, ist damit für das Vorbild eine Möglichkeit der Entstehung aufgezeigt, welche auch für andere biologische Strukturen an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die naheliegende Vermutung, daß es sich um mehr als nur Modelle handelt, hat zu weiteren Versuchen geführt, über deren Ergebnisse wir demnächst berichten.

Schließlich ist zu erwähnen, daß man ionotrope Gele auch irreversibel unlöslich machen kann, wenn man darauf begrenzt desolvatisierende oder gerbende Reagentien oder solche, die Hauptvalenzbrücken bilden, einwirken läßt.

Als nächstes wurde versucht, anstelle einer zentrifugalen oder zentripetalen Diffusion die Ionen in gleichmäßiger, breiter Front in das Sol eindiffundieren

zu lassen. Man erhält dabei in der Tat größere gleichmäßige Flächen des ionotropen Gels. In Abb. 4 ist als ein Beispiel Quecksilbersulfosalicylsäure durch Ba-Ionen in breiter Front gleichmäßig in ein anisotropes doppelbrechendes Gel verwandelt worden. Die Ba-Ionen sind von unten links nach oben rechts eindiffundiert. Es fällt eine ziemlich regelmäßige Querstreifung im Gel auf, die man auch bei einigen biologischen Objekten beobachtet.

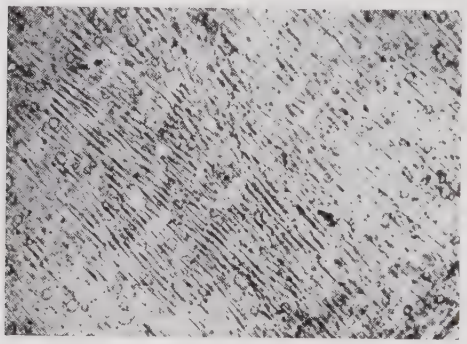


Abb. 4. Gleichmäßige Ausrichtung durch Ionendiffusion in breiter Front

Diese Querstreifung in 90 Grad zur Diffusionsrichtung der Ionen zeigen auch andere ionotrope Gele. Sie kann allein durch eine abwechselnde dichte oder lockere Packung der Fäden erklärt werden. Hierauf wurde schon früher hingewiesen. Der Grund für das einmal mehr, dann weniger dichte Aneinanderlagern der Mizellen ist nicht bekannt und wird näher untersucht.

Literatur

1. Naegeli, Carl, in Ostwalds Klassiker Band 227 (Leipzig 1928).
2. Ambronn, H. und Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig).
3) Schmidt, W. J.
4) Frey-Wißling, A., Submikroskopische Morphologie des Protoplasma und seiner Derivate (Berlin 1938) und Submicroscopic Morphology (Amsterdam 1941).
5) Thiele, H., Naturw. **34**, 123 (1947); Z. Naturforschg. **3b**, 7 (1948); Universitas.
6) Thiele und Micke, Kolloid-Z. **116**, 1 (1950).
7) Thiele und Kienast, Kolloid-Z. **127**, 134 (1952).
8) Kolloid-Z. **116**, 1 (1950) und **127**, 134 (1952).
9) Kolloid-Z. **127**, 134 (1952).
10) Nach privater Mitteilung von Prof. W. J. Schmidt, Gießen.
11) Liesegang, R., Reaktionen in Gallerten, 2. Aufl. 1924.
12) Liesegangringe sind nicht doppelbrechend.
13) Deiß, E., Kolloid-Z. **89**, 146 (1939).
14) Zocher, H. in A. Kuhn, Kolloidchem. Taschenbuch, S. 128 (1935).
15) Dold, H., Ärztl. Wschr. **IV**, S. I/336 (1950).
16) Schultze, H., Das Ausblühen der Salze (Dresden 1936).
17) Jenckel, E. und E. Klein, Kolloid-Z. **118**, 86 (1950).
18) Freise, V., Z. Elektrochemie **55**, 561 (1951).
19) Weidenreich, F., in Handbuch der mikroskop. Anatomie des Menschen, Teil II, S. 391 (Berlin 1930); Buchner, R., in Liesegangs Medizin. Kolloidlehre S. 322 (1935).
20) Natürliches Vorbild und Modell sind von anderen Betrachtern gelegentlich miteinander verwechselt worden.
21) Thiele, H. und G. Andersen, Naturwissensch. **40**, 366 (1953).

Aus dem Forschungs- und Kontroll-Laboratorium der H. Bahlsens Keksfabrik K. G., Hannover

Protein, Kleber und Lipoid in Weizenkorn und Mehl

Von Kurt Heß

Mit 23 Abbildungen

(Eingegangen am 29. September 1953)

Einleitung

Mehl, Teig und Gebäck sind Systeme, die auf Grund ihres Aufbaues aus Stoffen mit typisch kolloiden Eigenschaften wie Stärke und Eiweiß schon lange das Interesse der Kolloidchemiker gefunden haben. Es sei an die zahlreichen Arbeiten erinnert, die sich um die praktisch wichtige Frage nach den Ursachen für das Altbackenwerden des Brotes gruppieren, die auf die klassische Untersuchung von Boussingault (3) zurückreichen, der nachwies, daß das Altbackenwerden kein Austrocknungsprozeß ist, ferner an die Untersuchungen von Boutroux (4), Lindet (15), Roux (19), J. R. Katz (13, 14), Wa. Ostwald (17), Rotsch (18) u. a. über das Schicksal der Stärke im Mehl beim Teigen, Backen und Altbackenwerden sowie über die Backfähigkeit der Stärke, an die Erörterung besonders von Horsford (11) über die Rolle von Stärke und Kleber bei der Verteilung des Wassers in frischem und altem Brot, an den Versuch von Verschaffelt (20) zum Nachweis eines Kleber-

gerüstes in Weizenbrot und an viele kolloidchemische Arbeiten neuerer Zeit über Teig und Weizenkleber (1).

Wenn dabei die zugrunde liegenden Vorgänge, die von Mehl zu Teig und Gebäck führen, in ihren tieferen Zusammenhängen noch wenig hervorgetreten sind, so ist dies einerseits darin begründet, daß auffallend einseitig die Stärke im Blickpunkt der Untersuchungen gestanden hat und daß man sich andererseits bei Untersuchungen über das Mehleiweiß auf den nach dem uralten Verfahren von Beccari aus dem Jahre 1742 (2) durch Ausschlämmen der Stärke mit Wasser isolierten Kleber beschränkt hat, der ein kompliziertes Gemisch von teilweise bereits während seiner Herstellung verändertem (12) Eiweiß des Mehles mit Nichteiweißbestandteilen darstellt und der daher mit dem Zustand der Proteinphasen in Mehl und Teig nicht ohne weiteres vergleichbar ist.

Bei den vor einigen Jahren im Forschungslaboratorium der H. Bahlsens Keksfabrik K. G. in Hannover begonnenen Arbeiten über Weizenmehl (7, 8) wurde das Hauptgewicht auf die Untersuchung der Eiweißkomponente und deren Schicksal beim Teigen und Backen gerichtet, wofür die praktische Erfahrung maßgebend war, daß eben diese Komponente und nicht die Stärke für die außerordentliche Variationsbreite der Eigenschaften der Weizenmehle verantwortlich ist. Außerdem wurde versucht, experimentell unmittelbar an das empfindliche Mehleiweiß heranzukommen und nicht durch Vermittlung des nur durch Kneten in wäßrigen Medien gewinnbaren Klebers.

Alle Teig- und Gebäckeigenschaften führen ursächlich auf das Mehl zurück, und dieses wiederum kann nur im Zusammenhang mit seinem Ausgangsstoff, dem Getreidekorn, betrachtet werden, dessen Struktur, die aus der onthogenetischen Entwicklung hervorgegangen ist, durch die Zerkleinerungsvorgänge bei der Müllerei zerstört wird. Aber diese Zerstörung vollzieht sich in so beschränkten Grenzen, daß der Zusammenhang der entstandenen Mehlpartikel mit der Biostruktur des Kornes noch durchaus zu erkennen ist.

Der erste Schritt, der zu einem Verständnis der Mehleigenschaften führt, besteht daher in einer Zuordnung der Mehlpartikel zu den Gewebeelementen des Getreidekorns, das sind die Bruchstücke der verschiedenen Gewebearten des Korns, Einzelzellen und vor allem auch die geformten Inhaltsstoffe der Zellen, wie Stärkekörner und besonders die Proteinlamellen, die die Stärkekörner im intakten Getreidekorn umhüllen und auf denen beim Anteigen des Mehles in erster Linie die Plastizierung beruht. Schwieriger als diese Zuordnung, über die man sich in wesentlichen Zügen schon lange im klaren ist, vollzieht sich die weitere Aufgabe, den physikalischen und chemischen Aufbau der Partikel und ihrer Eigenschaften in einem solchen Ausmaß festzulegen, daß eine Abgrenzung in ihrer Bedeutung für die Herstellung des Teiges und dessen Backfähigkeit möglich wird.

Arbeitsgang und Methoden. Für die Ermittlung des physikalischen Aufbaues der Mehlpartikel wurden verschiedene Methoden herangezogen. Durch Anwendung des Schwere-Sinkverfahrens in nicht wäßrigem Medium im Zusammenhang mit einer zwecks Vervollständigung des Gewebezerfalles (Endospermteile) zusätzlichen Vermahlung in der Kugelmühle ließ sich das Mehl in eine spezifisch leichtere stärkefreie und eine schwerere stärkehaltige Proteinfraktion nahezu quantitativ zerlegen. Auch die Windsichtung wurde zur Trennung der beiden Protein- bzw. Protein-Stärke-Anteile herangezogen. Äußere Form und Feinstruktur beider Proteinkomponenten wurden licht- und elektronenoptisch sowie röntgenographisch festgelegt und dabei ein enger Zusammenhang beider Proteinkomponenten mit der lipoiden Phase des Mehles erschlossen; zum Vergleich wurde der „Beccari-Kleber" herangezogen. Zur Festlegung der Oberflächenverhältnisse von Mehl und seinen Komponenten (Proteinlamellen, proteinhaltige Stärkekörner und Endospermteile) wurde die zuverlässige Argonsorptionsmethode von Brunauer, Emmett und Teller (5) mit entsprechender Modifizierung zur Erhöhung der Meßgenauigkeit benutzt und die Grenzfläche Stärke/Protein durch statistische Auszählung der Stärkekörner im proteolysierten Mehl bestimmt, woraus sich unter Berücksichtigung von Menge und spezifischem Gewicht des Proteins die mittlere Dicke der Proteinschicht auf den Stärkekörnern nach ihrer mechanischen Abtrennung ergibt.

Zur Ermittlung des chemischen Aufbaues der beiden Proteinfraktionen wurden Extraktionsverfahren zur Abtrennung von phosphatidfreiem Fett und Lezithin sowie kolorimetrische Methoden für Stärke- und Eiweißbestimmungen entwickelt.

Der auf diesem Wege sich ergebende Aufbau der Mehlteilchen gibt eine neue Grundlage, von der aus sich die Mehleigenschaften und vor allem der komplizierte Vorgang der Teig- und Gebäckbildung besser als bisher übersehen lassen dürfte.

Für die Darstellung der Versuchsergebnisse wird zunächst auf die mikroskopische Struktur von Weizenkorn und Mehlteilchen eingegangen.

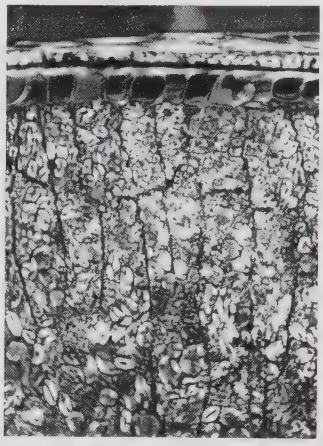


Abb. 1. Schnitt durch ein Weizenkorn (außen: Querzellen und Schlauchzellen der Fruchtschale, Samenschale, Nucellarrest; nach innen folgend: Endosperm, einreihige Aleuronschicht, darunter Endospermzellen); Polarisationsmikroskop; Vergrößerung 450:1

Die mikroskopische Struktur von Weizenkorn und Mehlteilchen

Abb. 1 gibt einen Gewebeschnitt durch ein Weizenkorn, in dem man verschiedene Arten von Trennlinien erkennt, die den Gewebeelementen entsprechen. Es sind dies einerseits die Begrenzungen der Zellen und andererseits die Begrenzungen der geformten Zellinhaltsstoffe, an denen die Zertrümmerung einsetzt, wenn das Korn den mechanischen Beanspruchungen bei der Müllerei ausgesetzt wird. Bei der modernen Hochmüllerei besteht das Mehl im wesentlichen aus den Endospermgeweben, auf das sich ausschließlich die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit beziehen.

Der Erfolg der Zertrümmerung geht aus der mikroskopischen Beobachtung des Mehles in Abb. 2 hervor, in der man verschiedene Teilchenformen erkennt: 1. Endospermteile, 2. große Stärkekörner, 3. kleine Stärkekörner, 4. freies Protein, 5. Protein mit Stärkekörnern.

Durch Anfärbung der Stärke mit Jodjodkali und des Eiweißes mit Thiazolgelb oder Fast Green läßt sich zeigen, daß die Endospermzellen keineswegs nur Stärkekörner enthalten, sondern daß diese in den Endospermzellen in Eiweiß eingebettet sind und dieses Eiweiß eine Art Schaumstruktur darstellt.

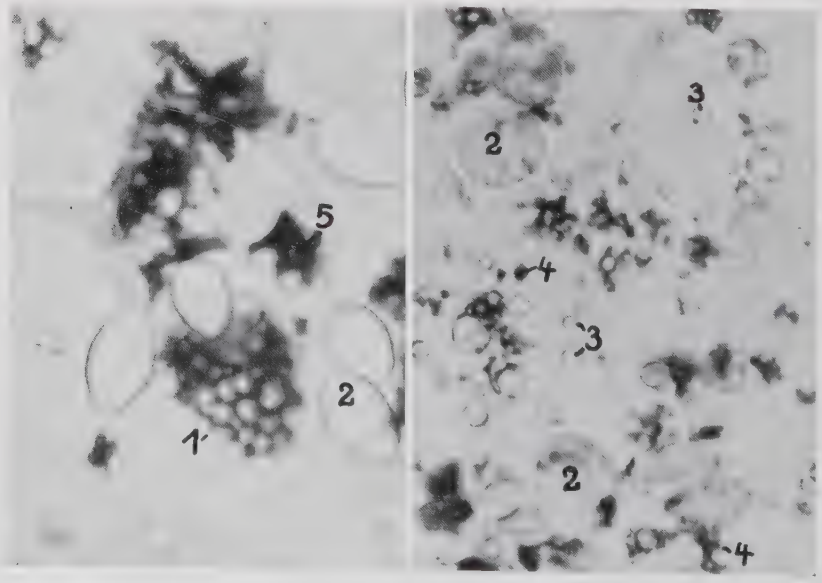


Abb. 2. Mikroaufnahmen von Mehl; Färbung mit Fast Green für Protein; Orangefilter; Vergrößerung 380:1

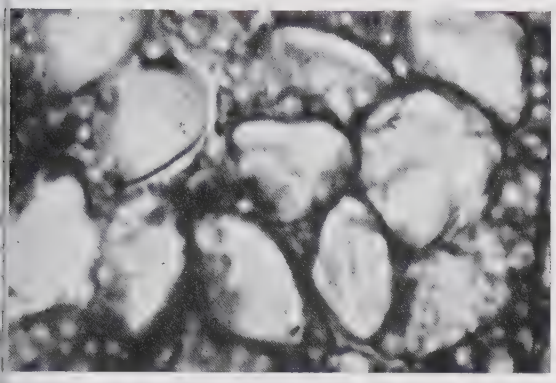


Abb. 3. Endospermgewebe eines Weizenkorns; die dunkleren Begrenzungen entsprechen dem dort lagernden Eiweiß (Anfärbung mit Fast Green), die hellen Stellen den Stärkekörnern (Anfärbung mit Jodjodkali). Vergrößerung 424:1

Diese Anordnung von Stärke und Eiweiß begründet die zwickelartige Form der freien Eiweißteilchen im Mehl, die den durch die dicht gepackten Stärkekörner begrenzten zwickelförmigen Räumen der Endospermzellen entstammen (vgl. Schema der Abb. 4) und daher Zwickelprotein genannt wurden.

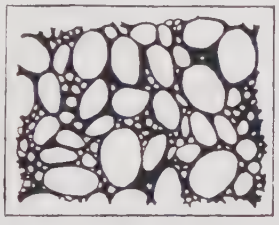


Abb. 4. Schema für die Kugelpackung der Stärkekörner mit zwischengelagertem Protein

Im Gegensatz zu dem beim Mahlen an den Zwickelstellen leicht ausbrechenden Protein verbleibt ein anderer Teil des Endospermeiweißes in fester Bindung mit der Stärke, das entsprechend Haftprotein genannt wurde und das in Abb. 5 nach Anfärbung mit Thiazolgelb und Beobachtung durch Blaufilter teilweise als dunkle Flekken erkennbar ist. Mitunter erscheint das anhaftende Protein in Form eines Netzes oder von Strängen auf der Oberfläche der Stärkekörner (8).

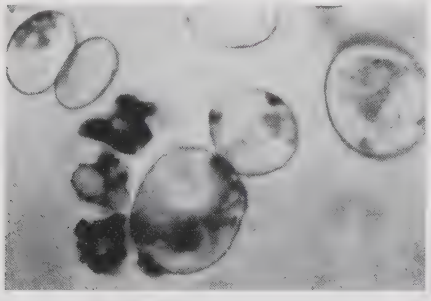


Abb. 5. Stärkekörner mit Protein an der Oberfläche (Haftprotein-Stärke); Färbung mit Thiazolgelb, Blaufilter. Vergrößerung 480:1

Trennung von Zwickelprotein und Haftproteinstärke

Bestimmung von freiem Zwickelprotein. Auf Grund der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der Mehlpartikel (vgl. Tabelle 1) ließ sich ein Trennungsverfahren ausarbeiten, durch das das freie Zwickelprotein frei von Stärkekörnern auf wasserfreiem Weg gewonnen werden kann (Schwere-Sinkverfahren mit Benzol $d_4^{20} = 0{,}8786$ g/cm³ und Tetrachlorkohlenstoff $d_4^{18} = 1{,}5985$ g/cm³ bei geeigneten Mischungsverhältnissen mit Dichten zwischen 1,30 und 1,50).

Tabelle 1

Spezifische Gewichte der Mehlkomponenten
(Bestimmung im Pyknometer unter Palatinol)

Stärke	$d_4^{20} = 1{,}5004$	$\pm 0{,}005$ g/ccm
Protein	$d_4^{20} = 1{,}345$	$\pm 0{,}02$ g/ccm
Kleber	$d_4^{20} = 1{,}2855$	$\pm 0{,}003$ g/ccm

Bei Verwendung einer entsprechenden Becherzentrifuge mit 1750facher Erdschwere ist der Endzustand der Sedimentation nach etwa 10 Min. erreicht. Da beim Zentrifugieren ein Teil des Zwickelproteins durch den großen Haftprotein-Stärkeüberschuß mitgerissen wird und sich im Bodensatz befindet, ist es zur quantitativen Ermittlung der Ausbeute an freiem Zwickelprotein erforderlich, den Bodensatz nach Abnahme der Oberschicht aufzurühren und die Zentrifugierung zu wiederholen. Die bei jeder Wiederholung des Sedimentierens zusätzlich gewonnene Menge an Zwickelproteinfraktion beträgt jeweils etwa die Hälfte der bei der vorangehenden Sedimentation erhaltenen. Nach 3—4maliger Wiederholung kann abgebrochen werden, da der durch die Vernachlässigung des weiteren Ausbutezuwachses entstehende Fehler (kleiner als $\pm 0{,}001$ % bezogen auf Mehl) schon etwa eine Größenordnung unterhalb der unvermeidlichen Fehler der Arbeitsweise liegt (Dichteschwankungen durch Temperatureinflüsse). Da die Sedimentationsflüssigkeit einen Teil des Mehllipoids löst, erniedrigt sich ihre Dichte während des Suspendierens, so daß man die wirkliche Dichte der Flüssigkeit nach der Sedimentierung durch Spindeln ermitteln muß.

Zur Bestimmung des stärkefreien Proteins wurde der Stärkegehalt in diesen sehr proteinreichen Präparaten nach einer besonderen kolorimetrischen Methode ermittelt, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Zur weiteren Durchführung der Ausbeutebestimmung war es zweckmäßig, die Sedimentation bei verschiedenen Dichten des Sedimentationsmittels durchzuführen, wobei jeweils wie oben angegeben verfahren wurde, und die zugehörigen Ausbeuten an Reinprotein in Prozent bezogen auf absolut trockenes Mehl als Funktion der Dichten des verwendeten Sedimentationsgemisches darzustellen. In Abb. 6 ist eine solche Ausbeutekurve wiedergegeben.

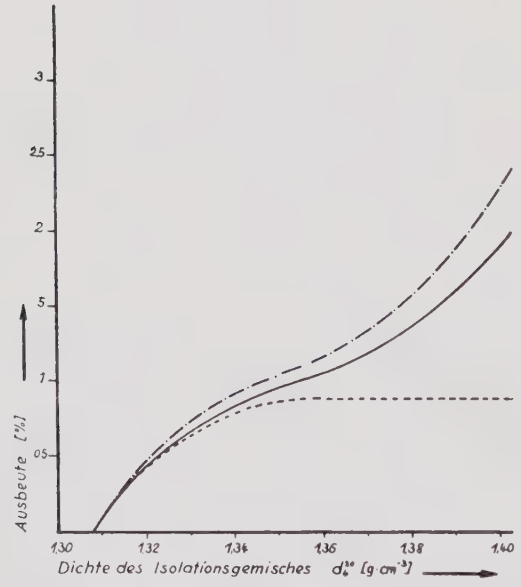


Abb. 6. Ausbeutekurven für freies Zwickelprotein beim Mehl 1757

Der Verlauf dieser Kurve mit einem Wendepunkt bei $d_4^{20} = 1{,}355$ g/cm³ ist charakteristisch und dadurch zu verstehen, daß im Bereich niederer Dichten des Sedimentationsmittels das leichtere, stärkefreie Zwickelprotein angereichert ist und im Gebiet höherer Dichten die schwerere stärkehaltige Proteinfraktion. Die Überlagerung dieser beiden Komponenten ist besonders deutlich aus der Differentialdarstellung dieser Ausbeutekurve zu ersehen (Abb. 7), bei der die Ausbeutedifferenz pro Dichteeinheit als Funktion der Dichte des Sedimentationsmittels dargestellt ist.

Die gewonnene Differentialkurve muß als Superposition von zwei Häufungskurven aufgefaßt werden, von denen die eine im

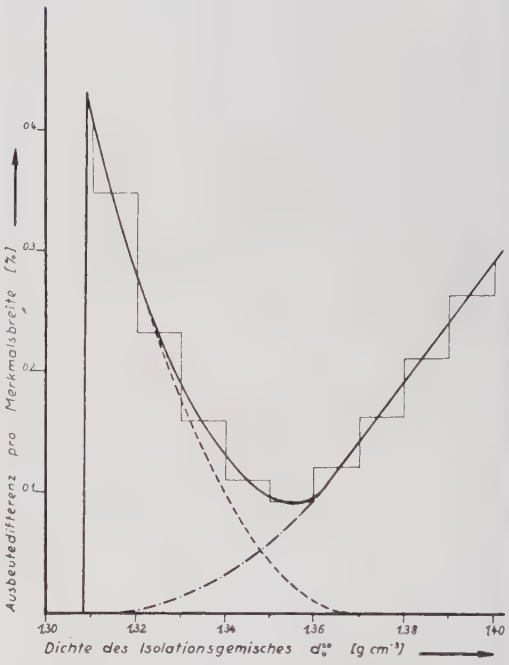


Abb. 7. Differentialform der Ausbeutekurve für freies Zwickelprotein

Bereich geringerer Dichten dem freien Zwickelprotein, die andere den anderen Mehlbestandteilen (isolierte Stärkekörner mit Haftprotein und Endospermteilchen) zuzuordnen ist. Der Inhalt der Fläche, der durch die Zwickelproteinausbeute, die Abszisse und die Senkrechte über der Dichte des reinen Zwickelproteins begrenzt wird, stellt die Gesamtmenge an freiem Zwickelprotein dar. In Abb. 6 ist die untere gestrichelte Kurve durch Integration der Ausbeutekurve in Abb. 7 erhalten und gibt in ihrem Grenzwert ebenfalls die Ausbeute an freiem Zwickelprotein.

Die mikroskopische Auszählung von Zwickelprotein- und Haftprotein-Stärketeilchen in den durch Sedimentation gewonnenen Präparaten bestätigt die Richtigkeit der in Abb. 7 vorgenommenen Zerlegung der Ausbeutekurve (Abb. 8).

Abb. 9 gibt die Ausbeutekurven für freies Zwickelprotein aus verschiedenen Mehlen, woraus hervorgeht, daß die Ausbeute sehr verschieden sein kann (vgl. Tabelle 2, letzte Spalte), daß aber die Formen der Ausbeutekurve grundsätzlich ähnlich sind.

Bestimmung des Gesamt-Zwickelproteins im Mehl. Da in jedem Mehl neben freien Stärkekörnern und freiem Zwickelprotein noch erhebliche Mengen von nicht zerfallenem Endospermgewebe

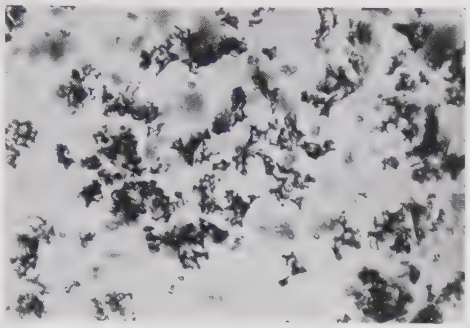


Abb. 8. Mikroaufnahme für isoliertes freies Zwickelprotein; Färbung mit Thiazolgelb; Blaufilter; Vergrößerung 450:1

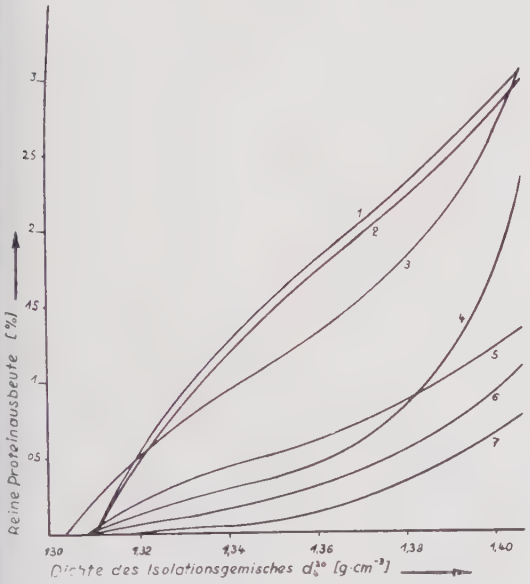


Abb. 9. Ausbeutekurven für freies Zwickelprotein in verschiedenen Weizenmehlen

vorkommen, in dem Zwickelprotein noch fest eingebaut ist, stellt das vorangehend beschriebene Zwickelprotein nur den frei vorliegenden Anteil des Zwickelproteins im Mehl dar. Um das *gesamte* Zwickelprotein einer Isolierung zugänglich zu machen, ist es notwendig, die Endospermteile durch einen zusätzlichen Mahlvorgang zu zertrümmern (Kugelmühle).

In Abb. 10 sind die Ausbeutekurven für Zwickelprotein bei verschiedener Mahldauer in der Kugelmühle wiedergegeben. Man erkennt, daß nach 14stündiger Mahldauer ein Endwert für die Ausbeute erreicht ist, die das Gesamtzwickelprotein des Mehles darstellt. Abb. 11 gibt die zugehörigen Differentialkurven.

Abb. 12 gibt die Zwickelproteinausbeute in Abhängigkeit von der Mahldauer (Ku-

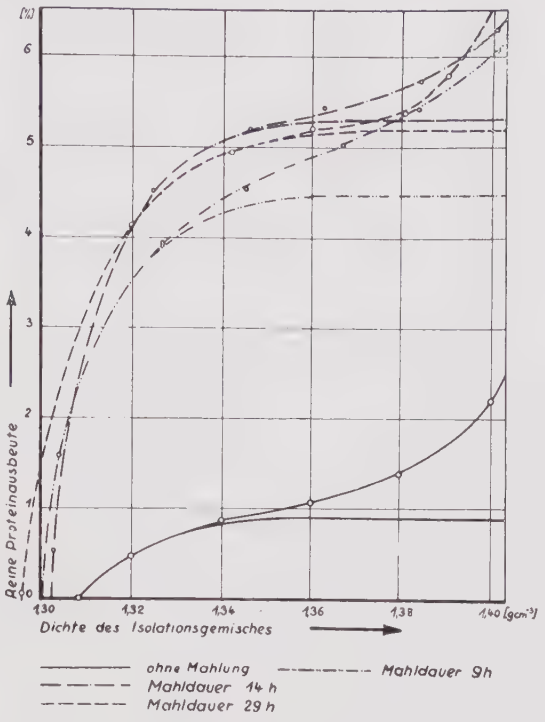


Abb. 10. Ausbeutekurven für Gesamtzwickelprotein (Integralkurve)

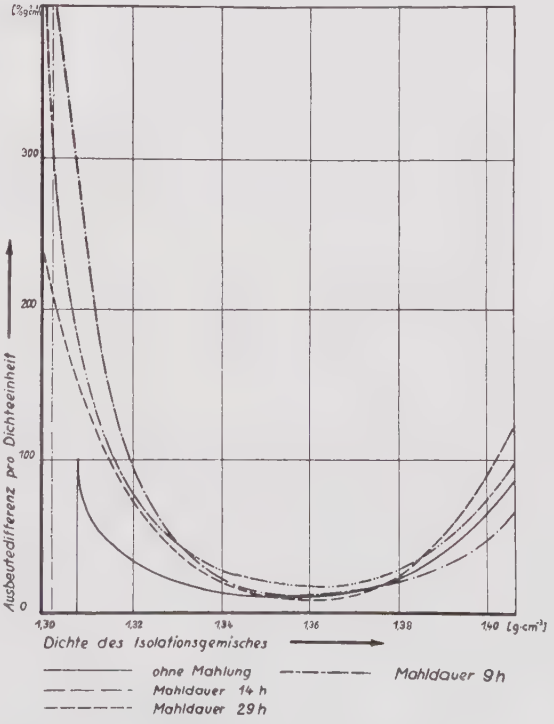


Abb. 11. Differentialform für Ausbeutekurven von Gesamtzwickelprotein

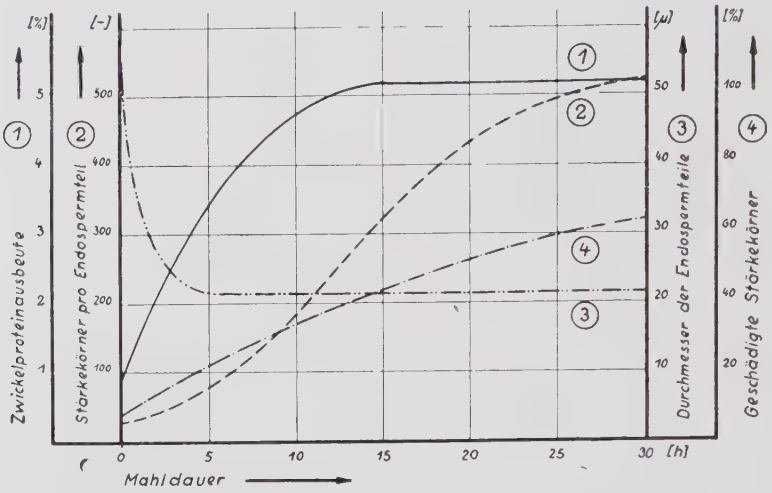


Abb. 12. Zwickelproteinausbeute und andere Mehleigenschaften in Abhängigkeit von der Mahldauer in der Kugelmühle

gelmühle) in Zusammenhang mit anderen Kenngrößen für die bei der Vermahlung erfolgende Zertrümmerung der Mehlteilchen (Zahl der Stärkekörner/1 Endospermteilchen, mittlerer Durchmesser der Endospermteile, % geschädigte Stärkekörner). Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung besteht in einem bei der Freilegung des Zwickelproteins erzielbaren Endwert nach etwa 14stündiger Mahldauer. Wenn sich auch bei extrem langer Mahldauer diese Ausbeute nicht vergrößert, dann kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß zwischen dem Zwickelprotein und dem an den Stärkekörnern anhaftenden Protein ein grundsätzlicher Unterschied besteht. Die Haftung des Proteins an der Stärke ist dabei so fest, daß selbst bei stärkerer Schädigung der Stärkekörner dieses Protein bei der Stärke verbleibt. Von dem gesamten im Mehl vorliegenden Protein ist nur etwa die Hälfte mechanisch abtrennbar*).

Grenzflächen- und Oberflächenverhältnisse in Weizenkorn, Mehl und Mehlpräparaten

Spezifische Oberfläche von Weizenstärke durch statistische Auszählung. Für die weitere Charakterisierung der Mehlteilchen wurde die spezifische Oberfläche der Stärkekörner von proteolysiertem Weizenmehl, d. h. nach dem fermentativen Abbau des gesamten Proteins durch statistische Größenbestimmung von meinen Mitarbeitern Hanssen, Dodt, Niemann (6) ermittelt. Aus der Korngrößenverteilung (100 verschiedene Weizenmehle und je 250 Einzelkornmessungen) wurde die Korngewichtsverteilung und daraus die spezifische Oberfläche der Weizenstärke zu 19,74 dm^2/g bestimmt.

Spezifische Oberfläche von Mehl. In Tabelle 2 ist die wirksame Oberfläche verschiedener Weizenmehle zusammen mit anderen Mehleigenschaften (Asche- und Klebergehalt, Kleberquellzahlen und Gehalt an freiem Zwickelprotein) wiedergegeben. Für die Oberflächenbestimmungen wurde die Argonadsorptionsmethode benutzt.

Tabelle 2

Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Mehlen nach der BET-Methode

Mehl-Nr.	% Asche	% Kleber-gehalt feucht (Theby)	% Kleber-gehalt atro	Q_3	Q_{30}	Oberfläche dm^2/g atro	% freies Zwickelprotein
1757	0,540	22,5	8,1	8,5	4,0	35	0,9
4632	0,339	24,7	9,7	21,0	18,0	44	2,0
4633	0,349	23,6	9,3	18,5	18,0	42	2,0
4634	0,368	9,3	3,95	17,5	14,0	32	0,02
4635	0,453	36,4	15,5	19,5	17,0	27	0,04
4637	0,533	32,0	11,8	8,5	8,0	60	0,4
4864	0,312	13,8	5,1	20,0	15,5	22	0,02
4865	1,470	45,5	18,5	17,0	12,0	16	0,2

*) Es wurde inzwischen festgestellt, daß sich bei vergleichend durchgeführten Mahlversuchen an Gemischen aus Zwickelprotein und proteinfreier Weizenstärke durch das in gleicher Weise durchgeführte Schwere-Sink-Verfahren das zugesetzte Protein vollständig abtrennen läßt.

Man erkennt, daß bei diesen Mehlen die wirksame spezifische Oberfläche zwischen 16 und 60 dm^2/g variiert. Es ist möglich, daß die Variationsbreite bei Mehlen auch noch größer sein kann, wie frühere Versuche zeigen (7). Die spezifische Oberfläche hängt von der Vorgeschichte des Mehles ab.

In Tabelle 3 sind die spezifischen Oberflächen von Weizenkorn und daraus hergestellten Mehlen und Mehlpräparaten vergleichsweise zusammengestellt, woraus wir entnehmen, daß die Oberflächenentwicklung beim Mahlen des Kornes zum Mehl verhältnismäßig klein ist, für das glatte Mehl 1757 nur das 175fache der Kornoberfläche. Bei der proteolysierten Stärke ist die wirksame Oberfläche etwa fünfmal größer als die geometrische Oberfläche des Kornes, die durch Größenstatistik ermittelt wurde, was durchaus verständlich ist, wenn man berücksichtigt, daß durch Adsorption auch Unebenheiten der Oberfläche, Kapillarräume, Risse und Spalten erfaßt werden.

Tabelle 4

Spezifische Oberfläche und Dicke der Lamelle bei Zwickelprotein aus Weizen

	freies Zwickelprotein	Gesamtzwickelprotein nach 9 Std. Mahlung in der Kugelmühle	14 Std.
Spezifische Oberfläche	233 dm^2/g	356 dm^2/g	314 dm^2/g
Mittlerer Durchmesser der Proteinteilchen (Mikroskopie)	12,3 μ	7,1 μ	6,2 μ
Dicke der Proteinlamelle	0,368 μ	0,246 μ	0,291 μ

Schichtdicke für das Haftprotein auf den Stärkekörnern. Der Berechnung wurden der oben angegebene Wert für die spezifische Oberfläche der Stärke von 19,74 dm^2/g, ferner der Anteil Haftprotein am Gesamtprotein des untersuchten Weizenmehles in Höhe von 46,5 % und die Dichte des Haftproteins $d = 1{,}31$ zugrunde

Tabelle 3

Oberflächengrößen für Weizenmehl und dessen Komponenten

Körper	Endospermteilchen/ isol. Stärkekörner	Ausbeute in % Mehl	ϕ Endosperm	Meßverfahren	Oberfläche dm^2/g
Weizenkorn	—	—	—	Ausmessung	0,2
Mehl 4865 (griffig)	1:7,8	—	45	Argonadsorp.	18
Mehl 1757 (glatt)	1:26	—	53	,,	35
Mehl 1757 (Kugelmühle[1])	1:299	—	27	,,	54
abgesiebtes Endosperm[2]) aus Mehl 1757	1:16[3])	10,1	138,7	,,	22
freies Zwickelprotein aus Mehl 1757	—	0,9	12,3[4])	,,	233
Gesamtzwickelprotein aus Mehl 1757	—	5,2	6,2[4])	,,	356
proteolysierte Stärke aus Mehl 1757	—	—	25,2[5])	,,	106
				Größenstatistik	19,3

[1]) zur möglichen Zerkleinerung der Endospermteilchen
[2]) DIN 80 mit Maschenweite 75 μ.
[3]) praktisch nur Kleinkörner (99,7 %).
[4]) mittlerer Durchmesser der Zwickelproteinteilchen.
[5]) Mittlerer Durchmesser aus der Korngewichtsverteilung.

Spezifische Oberfläche und Lamellendicke für Zwickelprotein. Aus Bestimmungen mit der Argonmethode ergibt sich für das freie Zwickelprotein eine spezifische Oberfläche von etwa 233 dm^2/g, woraus sich unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes und des mikroskopisch geschätzten mittleren Durchmessers der Proteinteilchen eine durchschnittliche Dicke dieser Proteinlamellen von etwa 0,37 μ schätzen läßt. In Tabelle 4 sind daneben die entsprechenden Werte für Gesamtzwickelprotein nach 9stündiger und nach 14stündiger Mahlung in der Kugelmühle angegeben.

gelegt. Aus diesen Größen wurde die auf 1 g Stärke entfallende Menge Haftprotein berechnet und unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes das von dieser Menge eingenommene Volumen ermittelt, das, durch die Oberfläche für 1 g Stärke geteilt, die mittlere Schichtdicke des Haftproteins zu 0,217 μ ergibt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Schichtdicke unabhängig von der Korngröße der Stärke ist, was sehr wahrscheinlich nicht zutrifft. Steht das Haftprotein mit der Leukoplastmembran der Stärke im Zusammenhang, dann ist es möglich, daß bei den großen Stärkekörnern die Haftproteinschicht infolge der Dehnung

der Plastidenhaut während des Wachstums des Stärkekorns dünner ist als bei den kleinen Stärkekörnern.

Untersuchungen über die Feinstruktur von Zwickel- und Haftprotein

Nachdem durch die vorangehenden Versuchsergebnisse erwiesen ist, daß das Mehlprotein in zwei mechanisch verschieden fest mit der Stärke verbundenen Proteinarten vorkommt, war es von Interesse, auch die Feinstruktur dieser beiden Proteinanteile des Endosperms kennenzulernen.

Elektronenoptische Untersuchungen. Die Aufnahmen sind zusammen mit H. Mahl im August 1952 und im Februar 1953 im Gastlaboratorium der Süddeutschen Laboratorien G. m. b. H., Mosbach/Baden, mit dem AEG-Zeiss-Elektronenmikroskop EM 8/II durchgeführt worden und haben zu erkennen gegeben, daß ein grundsätzlicher Unterschied zwischen beiden Proteinarten auch darin besteht, daß das Zwickelprotein kompakt ist, während das auf der Stärkekornoberfläche haftende Haftprotein in seiner Ausdehnung ein Netzwerk von Fibrillen darstellt. Abb. 13 bis 15 geben die EM-Aufnahmen von Zwickelproteinteilchen, deren Konturen den Formen der herausgetrennten Stärkekörner entsprechen. An den durchscheinend dünnen Stellen der Lamellen, vornehmlich am Rande, erkennt man keine charakteristischen Strukturen.

Abb. 13. Zwickelprotein unbedampft. Bildvergrößerung 10000:1

Abb. 14. Zwickelprotein unbedampft. Bildvergrößerung 14000:1

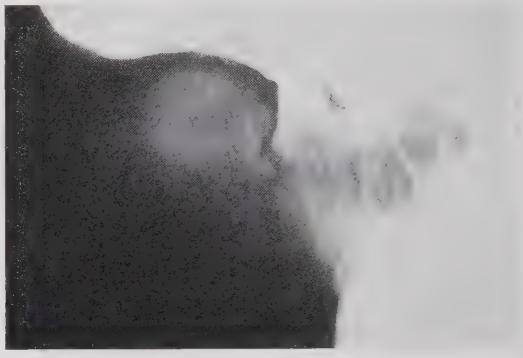


Abb. 15. Zwickelprotein mit Platin bedampft. Bildvergrößerung 28000:1

Die Abb. 16—19 geben EM-Aufnahmen für das Haftprotein auf der Oberfläche der Stärkekörner. In Abb. 16 erkennt man Schollen von Haftprotein auf Stärkekleinkörnern, bei denen Fibrillen nur schwach angedeutet sind. Das Bild vermittelt einen ähnlichen Eindruck wie das lichtoptische Bild bei Großkörnern in Abb. 5. Abb. 17 und 18 lassen die Fibrillen als deutliches Netzwerk erkennen. Abb. 19 zeigt am Rande des Stärkekorns ein teilweise isoliertes Fibrillennetz.

Die Dicke der Fibrillen ist etwa 100 Å.

Abb. 20 gibt die EM-Aufnahme eines Stärkekorns von proteolysiertem Mehl, auf dem keine Fibrillen erkennbar sind. Ge-

Abb. 16. Haftprotein auf Stärkekleinkörnern. Abdruck Platin bedampft. Bildvergrößerung 14000:1

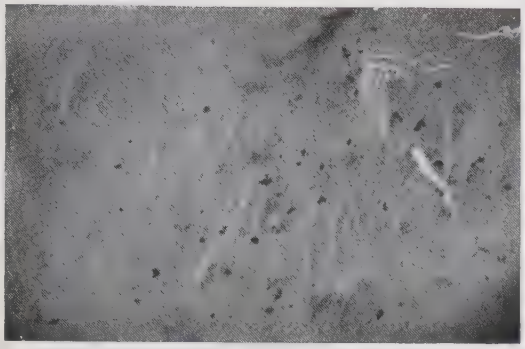


Abb. 17. Haftprotein auf der Stärkeoberfläche. Abdruck Platin bedampft. Bildvergrößerung 24000:1

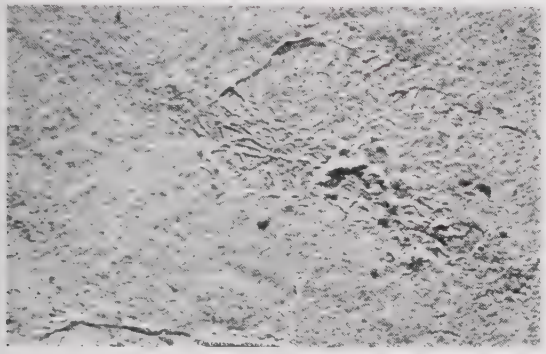


Abb. 18. Haftprotein auf der Stärkeoberfläche. Abdruck Platin bedampft. Bildvergrößerung 20000:1

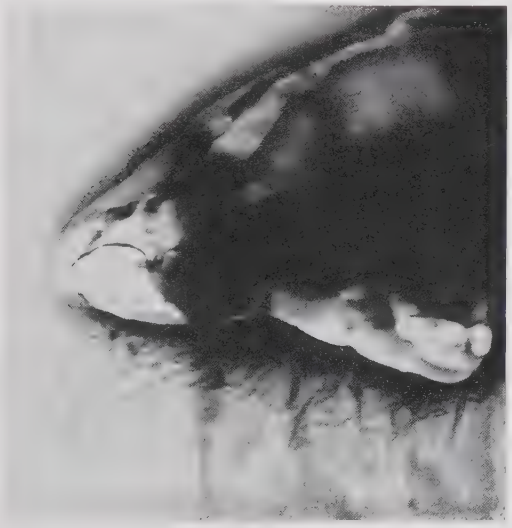


Abb. 19. Haftprotein auf der Stärkeoberfläche. Abdruck Platin bedampft. Bildvergrößerung 36000:1

legentlich erkennt man an Stärkekörnern aus proteolysiertem Mehl noch Reste von Fibrillen.

Nachdem durch die elektronenmikroskopische Untersuchung ein Fibrillenfilz aus

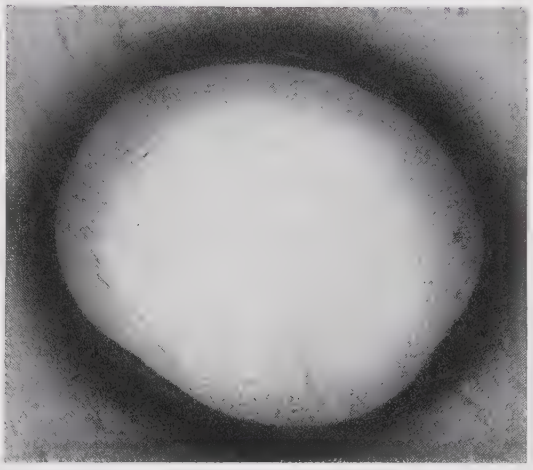


Abb. 20. Proteolysiertes Mehl. Abdruck Platin bedampft. Bildvergrößerung 40000:1

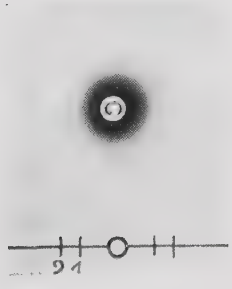
Protein auf der Stärkeoberfläche nachgewiesen ist, soll noch kurz auf die Frage hingewiesen werden, ob dieser Filz mit den lichtmikroskopisch erkennbaren Proteinanteilen auf der Stärkeoberfläche identisch ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die lichtmikroskopische Untersuchung sich vornehmlich auf Stärkekörner oberhalb 10 μ und die elektronenmikroskopische Untersuchung sich bisher auf Kleinkörner bezieht. Die Frage dürfte sich durch die EM-Untersuchung nach dem Abdruckverfahren an den Großkörnern entscheiden lassen. Vorerst muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die lichtmikroskopisch erkennbaren Proteinanteile auf der Oberfläche der Stärkekörner auch noch Anteile von Zwickelprotein sein können. Der Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahme von Großkörnern des Mehles in Abb. 5 mit der elektronenmikroskopischen Aufnahme von Kleinkörnern in Abb. 16 legt allerdings nahe, daß beide Erscheinungen die gleiche Ursache haben können.

Röntgenuntersuchung (zusammen mit H. Kiessig). Diese bezieht sich außer auf Zwickelprotein und Haftprotein-Stärke auch auf Korn und Mehl. J. R. Katz hat festgestellt, daß in normalen Röntgenaufnahmen von Mehl nur die Interferenzen der Getreidestärke erkennbar sind. Durch Anwendung eines größeren Filmabstandes (200 und 400 mm) erkennt man im Röntgendiagramm von Weizenkorn und Weizenmehl je zwei charakteristische Interferenzringe, deren Lage in Abhängigkeit von der Mehlsorte etwas schwanken (9): Beim Weizenkorn betragen

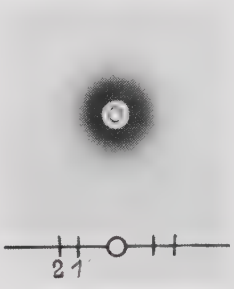
die Netzebenenabstände $d_1 = 79{,}1 - 88{,}8$ Å, $d_2 = 45{,}5 - 47{,}8$ Å; beim Weizenmehl $d_1 = 79{,}6$ Å, $d_2 = 46{,}6 - 49{,}3$ Å (Abb. 21). Die Schwankung ist im Hinblick auf die Meßgenauigkeit nicht groß, liegt aber doch etwas außerhalb der Fehlergrenze der Vermessung. Da die isolierte Weizenstärke (z. B. durch Proteolyse) die Interferenzen nicht zeigt, sind diese dem Korn- bzw. Mehlprotein zuzuordnen. Die Intensität der Interferenzen, besonders die mit $d \approx 45$ Å, ist nicht stark, was darin begründet ist, daß der Proteingehalt des Mehles nur etwa 10 % beträgt.

Abb. 21 gibt weiterhin das Interferenzbild von Zwickelprotein mit den Interferenzen $d_1 = 42{,}5 - 44{,}1$ Å und einer zweiten Interferenz $d_2 = 34{,}8 - 35{,}3$ Å. Die Interferenz d_1 ist stark, d_2 dagegen schwach. Eine Interferenz mit der Lage etwa 80 Å ist beim Zwickelprotein bisher nicht beobachtet worden.

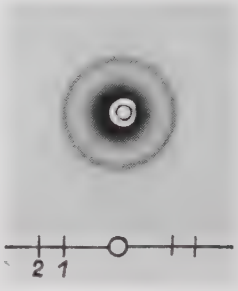
Für die Beurteilung dieser überraschenden Interferenzen ist von besonderer Bedeutung, daß sie beim Quellen mit Wasser bzw. Anteigen und Plastizieren des Mehles sowie des isolierten Zwickelproteins und der Haftproteinstärke-Fraktion verschwin-



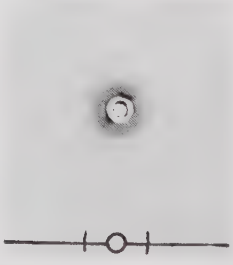
Weizenkorn
$d_2 = 45{,}5 - 47{,}8$ Å
$d_1 = 79{,}1 - 88{,}8$ Å
200 mm



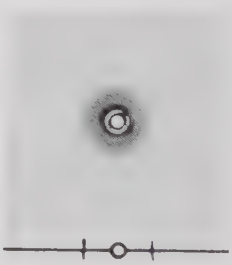
Weizenmehl
$d_2 = 46{,}6 - 49{,}3$ Å
$d_1 = 79{,}6$ Å
200 mm



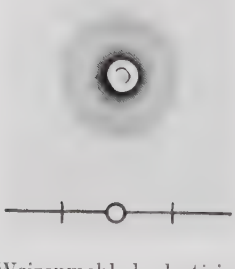
isol. Zwickelprotein
$d_2 = 34{,}8 - 35{,}3$ Å
$d_1 = 42{,}5 - 44{,}1$ Å
200 mm



Weizenmehl, hydratisiert
d = 89,5 Å
200 mm



isol. Zwickelprotein
hydratisiert
d = 88,8 – 95,6 Å
200 mm



Weizenmehl, hydratisiert
d = 100,7 Å
400 mm

Abb. 21. Röntgendiagramme von Weizenkorn, Weizenmehl, Weizenmehl hydratisiert, isoliertes Zwickelprotein und isoliertes Zwickelprotein hydratisiert (200 und 400 mm Kammer)

den und an ihre Stelle eine sehr intensive Interferenz mit dem d-Abstand von d ≈ 90—100 Å tritt (Abb. 21). Die Vergrößerung des d-Abstandes erfolgt, wie für Mehl festgestellt wurde, diskontinuierlich. Die Interferenzänderungen sind unter gewissen Voraussetzungen reversibel.

Wir glauben in der Annahme nicht fehl zu gehen, daß die beschriebenen Interferenzen mit der Komponente des Mehles in Zusammenhang stehen, die für die charakteristische Wasserbindefähigkeit und das charakteristische Teigungsvermögen des Mehles verantwortlich ist.

Nach den bisherigen Feststellungen fallen gewisse Intensitätsunterschiede bei den hydratisierten Präparaten in dem Sinne auf, daß die Intensität der Interferenz d = 90 bis 100 Å beim Mehl erheblich intensiver ist als beim Zwickelprotein, wenngleich diese Interferenz bei dem Zwickelprotein oft erstaunlich scharf ist. Es ist möglich, daß dieser Unterschied mit der Empfindlichkeit des Proteinkomplexes zusammenhängt, der die Interferenz erzeugt und der bei der Trennungsoperation trotz der schonenden Behandlung bereits gewisse Veränderungen erleiden kann. Auf derartige Veränderungen wurden wir bei Versuchen über die Abtrennung der lipoiden Phase aufmerksam, worüber im nächsten Abschnitt berichtet wird.

Die Verteilung der lipoiden Phase im Mehl und ihre Bedeutung für die Mehleigenschaften

Das Lipoid des Mehles besteht aus zwei Komponenten, von denen die eine normales Fett, die andere das schon wiederholt in mehr oder weniger reinem Zustand isolierte Lezithin darstellt. Durch Aceton bei tiefer Temperatur läßt sich das lezithinfreie Fett abtrennen und das Lezithin durch eine Behandlung auf der Schüttelmaschine oder in der Schwingmühle bei Raumtemperatur mit Alkoholen, wobei aber noch gewisse Anteile Fett mit dem Lezithin vergesellschaftet bleiben. Nach den bisherigen Versuchen ergibt sich, daß die Lipoidkomponente im Haftprotein in etwa 3—4fach größerer Menge vorkommt als im Zwickelprotein. In Tabelle 5 ist für einige Weizenmehle die Zusammensetzung der lipoiden Phase wiedergegeben.

Während das normale Fett nicht in einem unmittelbaren Zusammenhang mit dem Protein zu stehen scheint, stellt ein wesentlicher Teil des Lezithins einen integrierenden Bestandteil des Mehlproteins dar

Tabelle 5

Zusammensetzung der Lipoidphase in Weizenmehlen

Mehl-Nr.	% „Reinfett" im Mehl Azeton-verfahren[1])	% Lezithin im Mehl Methanol/Äthanol	P:N	molares Verhältnis Lezithin: „Reinfett"[2])
4632	0,77	2,09	1:1,8	1:0,32
4633	0,80	2,13	1:1,8	1:0,34
4864	0,61	1,76	1:1,6	1:0,31
4635	1,10	2,27	1:2,3	1:0,44
4865	3,16	3,68	1:5,2	1:0,78
4637	0,85	2,47	1:2,2	1:0,38

[1]) Stickstoffgehalt unter 0,1%; beim Mehl 4864 0,25%.
[2]) Angenommenes Molgewicht für Lezithin = 780, für Fett = 860.

und nimmt entscheidenden Einfluß auf das Wasserbindevermögen und das Teigbildungsvermögen des Mehles.

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung an Haftprotein handelt es sich oben um Präparate, die nach dem Schwere-Sinkverfahren in Benzol-Tetrachlorkohlenstoff gewonnen waren. Dabei wird dem Haftprotein ein großer Teil des Fettes entzogen. Betrachtet man demgegenüber Haftprotein-Stärke-Präparate im Elektronenmikroskop, die nicht mit einem fettlösenden Medium behandelt, sondern durch Windsichtung oder durch visuelle Auslese abgetrennt waren, dann erkennt man, daß die Fibrillenlage mit einer Schicht überzogen ist, die die Fibrillen gar nicht oder nur undeutlich hervortreten läßt und die aus dem extrahierbaren Fett besteht (vgl. Abb. 22).

Eine derartige Anordnung des Fettes bedeutet, daß im Endosperm Zwickelproteinlamellen und die fibrilläre Proteinschicht

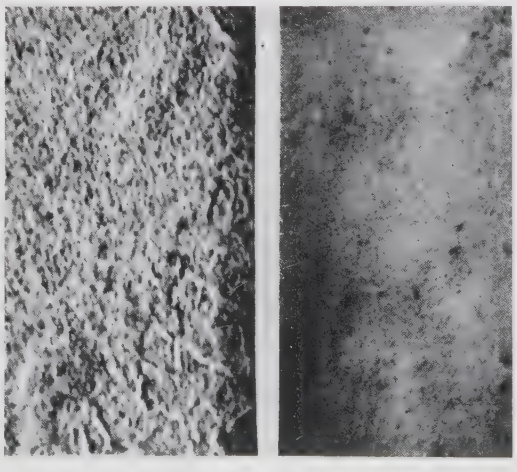


Abb. 22. Haftprotein-Stärke entfettet und nicht entfettet

auf der Stärkekornoberfläche durch eine Fettschicht getrennt sind, die bei zu starker Entwicklung zu Störungen beim Anteigen des Mehles führen kann.

Die Überschichtung des aus einem Fibrillenfilzwerk bestehenden Haftproteins mit Fett wird durch Oberflächenbestimmungen (Argonmethode) bestätigt. Ein fettreiches Mehl zeigte z. B. vor der Fettextraktion eine spezifische Oberfläche von 39,5 dm^2/g und nach der Extraktion mit Aceton bei −4° C, d. h. also nach dem Freilegen des oberflächenreichen Fibrillenfilzwerkes, 110 dm^2/g. Ein normales Mehl, das bei mehreren Oberflächenbestimmungen Werte zwischen 34 und 38 dm^2/g zeigte, ergab nach der Acetonentfettung Werte von 51 bis 65 dm^2/g.

Während Wasserbindung und Teigbildungsvermögen durch die Extraktion des Fettes nicht wesentlich beeinträchtigt, unter gewissen Bedingungen sogar verbessert werden können, gibt die Phosphatid- bzw. Lezithinextraktion ein völlig verändertes Bild für die Mehleigenschaften. Durch die oben erwähnte Behandlung des Mehles mit Alkoholen verliert das Mehl mit der Abtrennung der Phosphatide an Wasserbindevermögen, was bis zum völligen Verlust des Teigbildungsvermögens führen kann, so daß das Mehl beim Kneten mit Wasser nahezu pulverförmig bleibt.

Mit dem Verlust an Lezithin kann die wirksame Oberfläche des Mehles abnehmen; während die Fettextraktion eine Vergrößerung der Oberfläche, z. B. von 39,5 dm^2/g auf 110 dm^2/g, zur Folge hat, verringert sich diese nach der erschöpfenden Lezithinextraktion bei demselben Mehl auf 12,3 dm^2/g, was man dadurch verständlich machen kann, daß die Fibrillenstruktur des Proteins durch die Lezithinextraktion zusammenbricht. In Übereinstimmung hiermit zeigen Haftprotein und Zwickelprotein nach der Alkoholbehandlung keine Röntgeninterferenzen mehr oder diese nur nach langen Belichtungszeiten mit außerordentlich geringer Intensität; ebenso sind im Elektronenmikroskop nach der Alkoholbehandlung bei Haftprotein keine Fibrillen mehr zu erkennen.

Diese Zusammenhänge deuten darauf hin, daß möglicherweise auch die Fibrillen der Haftproteinschicht aus einem Proteid bestehen, an dessen Aufbau Lezithin beteiligt ist. Der Nachweis, daß die Hauptröntgenperiode des Proteides bei der Hydratisierung durch die Lezithingruppen vergrößert wird, legt die Annahme nahe, daß die Lipoidgruppen am Proteid regelmäßig angeordnet sind und vermutlich mit dem Protein Schichten bilden, bei denen die Lezithinmoleküle diatrop zu den Proteinschichten angeordnet sind. Stellt die große Periode von etwa 80—90 Å die Fibrillendicke dar, dann bestände auf Grund der früheren Orientierungsversuche (10) die Fibrille möglicherweise aus zwei Proteinschichten, zwischen denen die Lezithinschichten angeordnet sind. Bei der Einlagerung von Wasser weitet sich die Fibrillendicke auf 100—120 Å auf.

Bevor die Mitwirkung der Lezithingruppen bei der Wasserbindung von uns erkannt war, lag die Annahme nahe, daß die verhältnismäßig großen Perioden der Proteinfaser des Mehles mit Brückenbindungen im Eiweiß in Zusammenhang stehen. Es ist möglich, daß dieser Gesichtspunkt für die Gliadinkomponente des Mehlproteins noch eine gewisse Bedeutung hat; durch eine Untersuchung des Zusammenhanges von Haftprotein und Zwikkelprotein mit den klassischen Komponenten des Mehleiweißes Gliadin und Glutenin dürfte weitere Aufschlüsse darüber erwarten lassen.

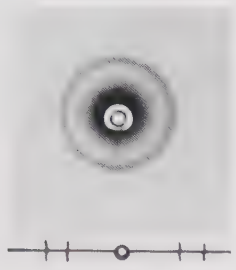
Es ist möglich, daß das fibrilläre Haftprotein auf der Stärkeoberfläche mit der Leukoplastenhaut in Zusammenhang steht, die sich beim Wachstum des Stärkekornes dehnt und für die eine Strukturierung in Form eines Netzwerkes von Fibrillen nicht unverständlich wäre. Mit der Untersuchung auch dieses Zusammenhanges sind wir beschäftigt.

Mehlprotein und Kleber

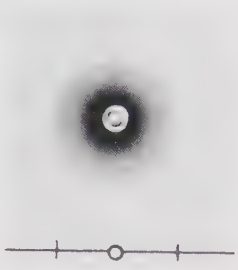
Zwischen dem nativen Zwickelprotein aus Mehl und dem Kleber, der aus dem Mehl beim Auswaschen der Stärke mit Wasser unter Kneten hervorgeht, besteht ein wesentlicher Unterschied: Das Zwickelprotein gibt beim Netzen mit Wasser, wie oben erwähnt, eine Interferenz mit $d \approx 90$ Å, der Feuchtkleber dagegen eine deutliche Interferenz mit $d \approx 55$ Å (Abb. 23).

Beim Rücktrocknen treten die alten Interferenzen wieder auf, so daß ein grundsätzlicher Unterschied in der Feinstruktur des Feuchtklebers und des hydratisierten Zwickelproteins vorliegt.

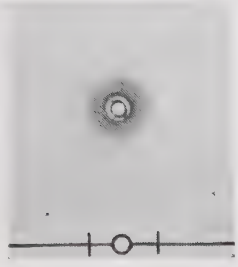
An dieser Erscheinung ist die Fettkomponente des Mehles beteiligt. Es ist schon lange bekannt, daß beim Auswaschen der Stärke und Durchkneten des Klebers das



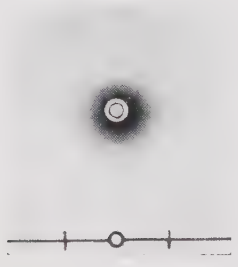
isol. Weizenprotein
$d_2 = 34{,}8 - 35{,}3$ Å
$d_1 = 42{,}5 - 44{,}1$ Å



Trockenkleber
$d = 43{,}2 - 47{,}7$ Å



isol. Weizenprotein, hydratisiert
$d = 88{,}8 - 95{,}6$ Å



Feuchtkleber
$d = 52{,}1 - 55{,}7$ Å

Abb. 23. Röntgendiagramme von hydratisiertem Weizenprotein und von Feuchtkleber (200 mm)

Mehllipoid mit dem Protein zusammengeht (16) und daß dieses Lipoid vom Eiweiß nur schwer abgetrennt werden kann. Stellt man demgegenüber Kleber aus in normaler Weise entfettetem Mehl dar, so zeigt der gewonnene Feuchtkleber nicht mehr die für normalen Kleber charakteristische Interferenz $d \approx 55$ Å, sondern die Interferenz des hydratisierten Zwickelproteins bzw. des Mehles mit $d \approx 90$ Å. Man kann daraus folgern, daß bei der Bildung von Kleber aus normalem fetthaltigen Mehl Fett in so enge Bindungen mit dem Lipoproteid gebracht wird, daß hydratisierende Lipoidgruppen für eine vollständige Wasseraufnahme des Komplexes blokkiert werden.

Schlußbetrachtung

Während bisher die Untersuchungen über das Eiweiß im Weizen bzw. Weizenmehl im wesentlichen am Kleber ausgeführt worden sind, der bei seiner Abtrennung aus dem Mehl durch Auswaschen der Stärke mit Wasser grundlegende Veränderungen erleidet, ist durch die vorliegende Untersuchung zum ersten Mal eine Abtrennung des Proteins aus dem Weizenmehl auf nicht wäßrigem Wege durchgeführt worden. Dabei sind im Zwickelprotein und Haftprotein zwei unterschiedliche Eiweißkomplexe hervorgetreten, die als die Muttersubstanzen für den sich beim Auswaschen aus dem Mehl entwickelnden Kleber anzusehen sind.

Weitere Untersuchungen, über die in einem anderen Zusammenhang demnächst berichtet wird, haben gezeigt, daß beide Proteinkomplexe eine verschiedene Funktion bei der Hydratisierung und Plastizierung des Mehles bzw. des Teiges erfüllen. Dabei ist es gelungen, auch das Haftprotein auf nicht wäßrigem Wege nach einem besonderen Verfahren von der Stärke zu trennen, so daß nunmehr beide Proteinkomplexe in kohlehydratfreiem Zustande der weiteren Untersuchung zugänglich sind. Die in der vorliegenden Untersuchung hervorgetretene Bedeutung des Lezithins für die Hydratisierungsvorgänge in Mehl und Teig konnte durch diese Trennung weiter präzisiert werden.

Zusammenfassung

1. Während sich aus Mehl nach dem Schwere-Sinkverfahren in Benzol/Tetrachlorkohlenstoff als Suspensionsflüssigkeit nur das freie Zwickelprotein im Mehl isolieren läßt, wird durch Mahlung des Mehles vor der Sedimentierung in einer Kugelmühle zwecks Zerstörung der Endospermteile das gesamte Zwickelprotein sowie endospermfreies Haftprotein/Stärke zugänglich.

2. Für die Trennung beider Proteinkomplexe ist ein Differential-Verfahren ausgearbeitet worden, das die Ausbeute an beiden Komplexen annähernd quantitativ zu ermitteln gestattet.

3. Zwickelprotein und Haftprotein/Stärke wurden elektronenoptisch und röntgenographisch charakterisiert.

4. Durch Oberflächenbestimmungen nach der Argon-Methode und mittels statistischer Auszählung wurden Oberflächen- und Grenzflächenverhältnisse in Mehl und seinen Komponenten betrachtet.

5. Durch Aufteilung der lipoiden Phase des Mehles in Fett und Lipophosphatit ist die Bedeutung des Lipophosphatits für die Hydratations- und Plastizierungsvorgänge bei Mehl und Teig experimentell nachgewiesen worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen an der experimentellen Durchführung dieser Arbeiten beteiligten Mitarbeitern zu danken; den Herren Dipl.-Ing. K. H. Winterberg und W. Wendt für die Oberflächenbestimmungen, Herrn cand. phys. E.-G. Niemann für die Ausarbeitung der Trennungsmethode, Fräulein I. Schmidt für die Mitarbeit bei der Entwicklung des Trennungsganges der Lipoidanalyse und Fräulein E. Dodt für die lichtmikroskopischen Untersuchungen.

Herrn Werner Bahlsen möchte ich für seine unentwegte Förderung und Unterstützung dieser Arbeiten auf das herzlichste danken.

Literatur

1) Vgl. z. B. Bailey, C. H. und Blish, M. J., J. Biol. Chem. **23**, 345 (1915); Blish, M. J., Ind. Chem. Eng. **8**, 138 (1916); Blish, M. J. und Pinckney, A. J., Cer. Chem. **1**, 309 (1924); Blish, M. J., Ind. Chem. Eng. **1**, 309 (1925); Swanson, C. O., Cer. Chem. **2**, 263 (1925); Grewe, E. und Bailey, C. H., Cer. Chem. **4**, 230 (1927); Bungenberg, de Jong, H. L. und Klaar, W. H., Cer. Chem. **6**, 373 (1929); **7**, 222 (1930); Trans. Faraday Soc. **28**, Nr. 38 (1932); Blish, M. J. und Sandstedt, R. M., Cer. Chem. **10**, 189 (1933); Kosmin, N. P., Das Problem der Backfähigkeit, M. Schäfer, Leipzig (o. J. 1935); Resnitschenko, M. S. und Alekrinskaja, K. A., Das Mühlenlaboratorium **1**, 8 (1935); Bohn, L. J. und Bailey, C. H., Cer. Chem. **13**, 560 (1936); Stamberg, O. E. und Bailey, C. H., Cer. Chem. **15**, 739 (1938); Swanson, C. O., Cer. Chem. **17**, 689 (1940); Kent-Jones, D. W. und Amos, A. J., Modern Cereal Chemistry (Liverpool 1950).

2) Beccari, De Bononiensi Scientarium et Artium Instituto atque Academica Comentarii 1745, Bd. II, Tl. 1, S. 122; rf. A. Maurizio, Die Nahrungsmittel aus Getreide (Berlin 1924), S. 395.

3) Boussingault, J. B. J. D., Ann. Chem. Phys. **36**, 490 (1853).

4) Boutroux, L., Le pain et la panification (Paris 1897), S. 252.

5) Emmett, P. H., Ann. Chem. Soc. **68**, 1785 (1946).

6) Hanssen, E., E. Dodt, und E.-G. Niemann, Kolloid-Z. **1**, 19 (1953).

7) Hess, K., Getreide und Mehl **2**, 25 (1952); E. Hanssen, ebenda, S. 31.

8) Hess, K., Müllerei und Forschung, Dtsch. Müller-Z. **15** (1952).

9) Hess, K. und Mitarb., Die Naturwissenschaften **6**, 135 (1952); Hess, K., IX. Congresso Internationale Industrie Agrarie, Roma, 27 maggio, 1 gizgno (1952).

10) Hess, K., Changes in the Protein and Starch of Wheat Flour during Mixing and Baking. Transactions, USA, im Druck.

11) Horsford, Report on the Vienna Bread Internat. Exhibition (Wien 1873).

12) Vgl. dazu bereits Johannsen, W., Medd. Carlsberg Lab. **2**, 332 (1888).

13) Katz, J. R., Z. Elektrochem. **19**, 202 (1913); Katz, J. R., Das Altbackenwerden des Brotes im Zusammenhang mit dem Problem der Nachtarbeit der Bäcker (Haag 1917) holländisch; Deutsche Übersetzung und Ergänzung 1933 in Z. ges. Getreide-, Mühlen-, Bäckereiwes. **20**, 159, 181, 206, 244, 274 (1933); **21**, 40, 63, 124 (1934).

14) Katz, J. R., Z. phys. Chemie **150**, 37 (1930).

15) Lindet, L., Bull. Soc. Chim. (3) **27**, 634 (1902).

16) Vgl. dazu z. B. auch die Untersuchung über die Bildung eines Lipoidproteides während des Teigens von Mehl durch Olcott, H. S. and Mecham, D. K., Cer. Chem. **24**, 407 (1947).

17) Ostwald, Wa., und Riedel, A., Chemiker-Z. **39**, 537 (1915).

18) Rotsch, A., Getreide, Mehl und Brot **3**, 153 (1949); Rotsch, A., Brot und Gebäck **7**, 121 (1953), dort auch weitere Literatur.

19) Roux, E., C. R. **138**, 1356 (1902).

20) Verschaffelt, E. Chem. Weekblad **1912**, 531, 1023.

Diskussion

R. Jäger (Bad Homburg). Darf ich fragen, wie die beiden Eiweiße (Haftprotein und Zwickelprotein) im Laufe der Entwicklung des Weizenkornes entstanden sein werden? Wenn ich recht verstanden habe, bestehen beide aus dem gleichen Material. Ist es möglich, daß das Haftprotein schon allein deshalb anders ist als das Zwickelprotein, weil es an einer (vielleicht ebenfalls strukturierten) Grenzfläche während des Wachstums des Weizenkorns entstanden ist? Ist es denkbar, daß allein die Anordnung an einer Oberfläche das chemische Gesicht des Eiweißes so verändert, daß aus einem vorher nicht faserartigen Eiweiß nun ein Eiweiß entsteht, das geordneter, weniger umbaubar, also faserähnlicher geworden ist?

Albrecht (Düren). Sie haben die Oberfläche der Teilchen nach der BET-Methode bestimmt. Diese Methode liefert zweifellos sehr zuverlässige Werte. Ihr Nachteil ist der große apparative und zeitliche Aufwand bei der Durchführung. Da es sich, wie aus Ihren mitgeteilten Zahlen hervorgeht, um relativ kleine Oberflächen handelt, frage ich, ob eine Methode der Oberflächenbestimmung durch Messung des Strömungswiderstandes etwa nach Blaine oder Malherbe nicht auch zu zuverlässigen Werten führt.

H. H. Pfeiffer (Bremen). Wurden die isolierten Proteine auch schon polarisationsoptischen Messungen, also Strömungsdoppelbrechung, Dichroismus und vielleicht Beugungspolarisation, unterworfen? Läßt sich die Isolierungstechnik vielleicht auch übertragen auf biologisch-medizinische Objekte, ich denke etwa an amyloide Ablagerungen bei Amyloidosen von Niere, Milz, Aortenepithel usw.

Schlußwort: K. Hess.

Über das Verhältnis von Haftprotein und Zwickelprotein lassen sich noch keine endgültigen Aussagen machen. Es steht bisher nur fest, daß es sich bei beiden Proteinarten um Eiweiß-Komplexe mit verschiedenen Eigenschaften handelt.

Zweifellos steht das Haftprotein in irgendeiner Beziehung zu dem Plastideneiweiß, das die maßgebende Rolle bei der Bildung des Stärkekornes spielt. Ob aber das gesamte Haftprotein mit dem

Plastideneiweiß zu identifizieren ist, erscheint mir vorerst noch sehr zweifelhaft; verschiedene Gründe sprechen dagegen. Es ist möglich, daß das Haftprotein schon allein durch seine Entstehung an einer Grenzfläche eine andere Feinstruktur besitzt als das in den Zwickelräumen erstarrte Zwickelprotein.

Es ist aber in letzter Zeit gelungen, durch ein sehr schonendes Verfahren das Haftprotein von der Stärke zu trennen. Auch dann läßt es sich in wichtigen Eigenschaften von dem Zwickelprotein unterscheiden.

Wir haben die Oberfläche von Mehlen auch nach der Methode Blaine durch Messung des Strömungswiderstandes bestimmt und gefunden, daß diese Werte bis zu über 50% niedriger liegen können als die Werte nach der BET-Methode. Die Ursache scheint wohl darin zu liegen, daß bei der BET-Methode im Gegensatz zu der von Blaine Kapillaren und sonstige innere Räume im Korn erfaßt werden. Da es uns gerade auf die Erfassung der gesamten Oberfläche des Mehles ankam, haben wir die BET-Methode bevorzugt.

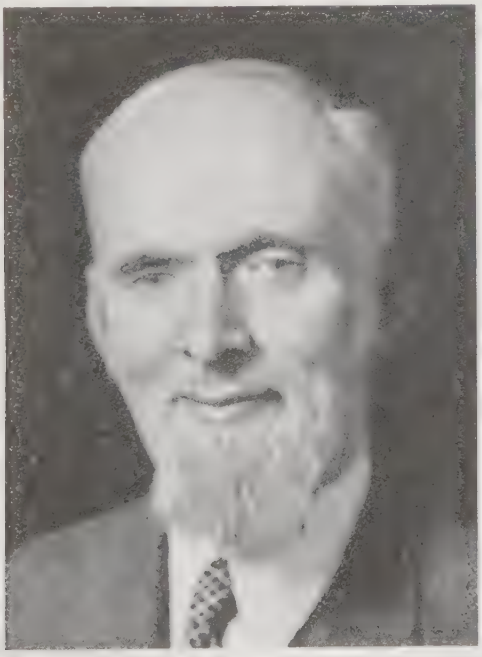
Polarisationsoptisch ließ sich bei den isolierten Proteinen bisher nichts Charakteristisches feststellen. Die in Wasser gequollenen Proteine zeigen keine optische Anisotropie, auch nicht im gedehnten Zustand, was umso beachtlicher ist, als wir an den gedehnten Fäden klare Orientierungseffekte röntgenographisch festgestellt haben. Es ist beabsichtigt, mit anderen optischen Methoden diese Anisotropie zu bestätigen.

Die Isolierungstechnik mit Hilfe des Schwere-Sinkverfahrens, die sich bei Mehlprotein außerordentlich gut bewährt hat, ließ sich auch auf viele andere Sameneiweiße übertragen. Ich zweifele nicht daran, daß bei einer zweckmäßigen Vorbereitung die Methode auch bei biologisch-medizinischen Objekten gelegentlich von Nutzen sein kann.

Prof. Dr. E. Gorter, 19. Februar 1881 — 17. Februar 1954

Herr Gorter konnte durch Verschlimmerung seines schweren körperlichen Leidens in letzter Stunde seine feste Zusage zum persönlichen Erscheinen in Hamburg nicht innehalten. An seiner Statt hielt seinen Vortrag Herr Seeder, der die folgenden Gedenkworte dem Vortragsmanuskript vorausschicken möchte.

Redaktion und Verlag



Im Kreise der Kolloidchemiker wird bei Vernehmen des Todes von Prof. Dr. E. Gorter die Erinnerung an die vielen wichtigen Arbeiten wach werden, welche von ihm über die Spreitung von Proteinen zu monomolekularen Schichten durchgeführt wurden.

Es ist wohl merkwürdig, daß gerade er, der Professor für Kinderheilkunde an der Universität von Leiden und der Begründer der Kinderheilkunde in den Niederlanden (und später auch in Belgien) war, außerhalb dieses sehr umfassenden Aufgabenkreises noch die Zeit fand, so außerordentlich wichtige Untersuchungen auf dem Gebiet der orientierten Molekülschichten durchzuführen. Als Langmuir 1917 seine Untersuchungen über die Ausbreitung von Fettsäuren in monomolekulare Schichten publizierte, erkannte E. Gorter sogleich, wie wichtig diese Untersuchungen für das Verständnis des lebendigen Organismus

sind, weil dort die orientierte Molekülschicht eine sehr große Rolle spielen muß. Dieser Gedanke hat ihn dann nicht mehr losgelassen, und als er 1923 zum Professor der Kinderheilkunde in Leiden ernannt wurde, begann er zugleich mit seinen paediatrischen Untersuchungen auch die von monomolekularen Schichten.

Seine wichtigste Entdeckung war wohl die, daß Proteine sich in monomolekulare Schichten ausbreiten können und daß diese Eigenschaft mit dem p_H des Substrates zusammenhängt. Schon 1925 erschien seine erste Veröffentlichung über die Spreitung von Oxy-haemoglobin.

Eine andere wichtige Untersuchung aus dieser Anfangsperiode handelt von dem Aufbau der Wand von Chromocythen bei Säugetieren. Durch ausführliche Untersuchungen, in denen die Spreitung eine wichtige Rolle spielte, konnte gezeigt werden, daß diese Wand aus einer Doppelschicht orientierter Moleküle von Lezithin und Cholesterin besteht. Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde die Haemolyse von Chromocythen durch Saponine untersucht. Es stellte sich heraus, daß Haemolyse mit der Ausbreitung von Saponinmolekülen in einer monomolekularen Schicht über die Chromocythen zusammenhängt.

Selbstverständlich wurde auch der Methodik der Messung monomolekularer Schichten großes Interesse gewidmet. Die Meßapparatur, wie sie von Langmuir entwickelt worden war, eignete sich wenig für Massenuntersuchungen und wurde wesentlich verbessert. Auch neue Meßmethoden sind entwickelt worden. Es zeigte sich, daß Oberflächenwellen durch eine monomolekulare Schicht vollkommen gedämpft werden (bekannte Wirkung von Ölschichten auf den Wellen des Meeres). Diese Eigenschaft wurde ebenfalls zu einer Meßmethode entwickelt.

Es sind aber immer wieder die Untersuchungen über Proteine, welche das Hauptthema bilden.

Anfangs sind von vielen Proteinen die Eigenschaften in monomolekularer Schicht bestimmt worden, später aber wurden die erlangten Kenntnisse verwendet, um einen Einblick in biologische Prozesse zu erhalten.

Viele Fermente wurden untersucht und die Eigenschaften in monomolekularer Schicht studiert. Auch die Muskelproteine bildeten ein wichtiges Objekt. Es ist schade, daß diese Untersuchungen leider nicht zu Ende gekommen sind. Lipoproteine, Komplexe von Eiweißkörpern mit Fettsäuren, Farbstoffen, Heparin und Germanin und noch vielen anderen Substanzen sind untersucht worden.

Diejenigen, die Professor Gorter persönlich gekannt haben, wissen, wie etwa 1939 sein Rheuma sich dermaßen verschlimmerte, daß er seitdem vollständig Invalide war. Rheuma war eine Familienkrankheit (sein Vater war Mediziner, hat aber infolge dieser Krankheit nie praktiziert). Man muß sehr große Bewunderung haben für die Weise, wie er trotz seiner ernsthaften körperlichen Behinderung seine Arbeit weiterführte.

Von seinem Invalidenwagen führte er den Vorsitz internationaler Kongresse, nahm teil an vielen solchen Kongressen, nicht nur auf dem Gebiete der Kinderheilkunde, sondern auch an solchen von Chemikern, wie dem „Symposium on Proteins" von der „Faraday Society" in Cambridge 1952. In der Zwischenzeit leitete er die Arbeit seiner Mitarbeiter, hielt seine Vorlesungen für die Mediziner und behandelte seine kleinen Patienten in der Klinik. Mehr als hundert Kinderärzte wurden von ihm ausgebildet, von denen sechs die Professur erlangten. Zahllos sind seine Veröffentlichungen auf medizinischem, sozialem und wissenschaftlichem Gebiet (ungefähr 250); er schrieb drei Handbücher, welche schon viele Auflagen erlebten.

Von einer kleinen Gruppe von Freunden und Mitarbeitern werden einige seiner nicht abgeschlossenen Untersuchungen weiter geführt.

Seine Gattin, die ihn während seiner Invalidität so mustergültig versorgt hat, hat die Absicht, ihr weiteres Leben der sozialen Versorgung von Rheuma-Kranken zu widmen und hat dazu die Gorter-Rheuma-Stiftung gegründet.

Wir lassen hier noch eine Übersicht von den Publikationen auf dem Gebiete der Spreitung von Prof. Gorter und seinen Mitarbeitern folgen.

W. A. Seeder (Bloemendaal)

Publications by Prof. Dr. Evert Gorter on the spreading of Proteins

1925 38b J. Exp. Med., **41**, 439 (1925). On bimolecular layers of lipoid on the chromocytes of the blood.

38d Kon. Akad. v. Wet., afd. Natuurk., **34**, no. 10, 1257 (1925). De spreiding van oxy-haemoglobine. E. Gorter en F. Grendel.

1926 42 Transact. Far. Soc., **22**, 477 (1926). On the spreading of proteins. E. Gorter and F. Grendel.

44 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **29,** 314 (1926). On bimolecular layers of lipoid on the chromocytes of the blood. E. Gorter and F. Grendel.

43 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **29,** 1262 (1926). On the spreading of fatty acids. fats and proteins.

44x Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **29,** 318 (1926). On the spreading of the different lipoids from chromocytes of different animals.

44b Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **29,** 371 (1926). The spreading of oxy-hemoglobin. E. Gorter and F. Grendel.

1928 49 Biochem. Z., **201,** 319 (1928). Die Eiweißausbreitung als Methode zur Bestimmung von Serumalbumin und Serumglobulin. E. Gorter und F. Grendel.

1929 59 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **32,** 770 (1929). The spreading of proteins. E. Gorter and F. Grendel.

1931 79 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **34,** 471 (1931). On saponin-hemolysis.

82a Nature, **34,** 139 (1931). A method of studying surface films. E. Gorter and W. A. Seeder.

1932 91 Kolloid-Z., **58,** 257 (1932). Eine neue Methode zur Messung von Molekularschichten. E. Gorter und W. A. Seeder.

97 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **35,** 838 (1932). The spreading of ovalbumin. E. Gorter, J. van Ormondt en F. J. F. Dom.

99 Kolloid-Z., **61,** 246 (1932). Die Eiweißkörper in monomolekularen Filmen, Messungen nach du Nouy und Langmuir E. Gorter, W. A. Seeder.

101 Ned., Alg. Ziektekundige Vereeniging Ned. Tijdschr. v. Geneesk., 24 Sept. 1932. Over de spreiding van insuline.

1933 110 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **36,** 922 (1933). The spreading of insulin and of zein. E. Gorter and J. van Ormondt.

1934 112 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **37,** 20 (1934). The lyotropic series and the spreading of proteins.

120 Amer. J. Dis. Ch., **47,** 945 (1934). Spreading in a monomolecular film. A method for studying biologic problems.

121 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **37,** 355 (1934). On the spreading of a tripeptide. E. Gorter, Th. M. Meyer and G. Th. Philippi.

130 Chem. Weekblad, **31,** 683 (1934). Over kristallijne eiwitten, hormonen en fermenten.

131 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **37,** 788 (1934). The influence of time on the spreading of proteins. E. Gorter and G. Th. Philippi.

1935 134 The biochem. J., **29,** 38 (1935). The spreading of complex proteins. E. Gorter and J. van Ormondt, Th. M. Meyer.

135 The biochem. J., **29,** 48 (1935). The spreading of myosin. E. Gorter and J. van Ormondt.

136 J. Gen. Physiol., **18,** 421 (1935). The spreading of pepsin and of tryposin.

137 J. Gen. Physiol., **18,** 427 (1935). An apparatus for pressure measurements of spreading substances. E. Gorter and W. A. Seeder.

1936 143a Rec. Trav. Chim. Pays Bas, **55,** 33 (1936). The spreading of ovalbumin. Miss M. G. ter Horst.

146 Proc. Royal Soc., Series A. no. 886, **155,** 706 (1936). Discussion on surface phenomena films.

147a On the nature of proteins. G. Th. Philippi, Thesis (Leiden 1936).

1937 149 Kon. Akad. v. Wet., **39,** 1187 (1936). On the spreading of fibrinogen. E. Gorter, L. Maaskant and G. J. van Lookeren Campagne.

150 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **40,** 73 (1937). The spreading of urease and Bence Jones protein. E. Gorter and L. Maaskant.

151 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **40,** 71 (1937). The spreading of protamine insulinate.

1937 160 Transact. Faraday Soc., **33,** 1125 (1937). Protein films.

1938 168 Nature, **142,** 33 (1938). Optical and X-ray-examination and direct measurement of built up protein films. W. T. Astbury, F. O. Bell, E. Gorter and J. v. Ormondt.

170 In: The Chemistry of the Amino acids and proteins edited by Carl L. A. Schmidt, M. S., Ph. D. Charles, C. Thomas, Springfield III.
Section II. Surface tension and films.
I. Spreading of proteins p. 428—445.

1939 173a Proc. Royal Soc. London, **127,** B. no. 846, 33 (1939). A discussion on the protein molecule.

173 Proc. Royal Soc. London, **170,** A. no. 940, 72 (1939). Discussion on the protein molecules.

1941 185 Ann. Rev. Biochem., p. 619—636. Properties of protein monolayers.

1942 187 Kon. Akad. v. Wet., Proc. **45,** 144 (1942). On hypoproteinemia. E. Gorter.

188 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **45,** 150 (1942). Determination of serum albumin and globulin by means of spreading. E. Gorter and P. C. Blokker.

189 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **45,** 228 335 (1942). Spreading of gliadin. E. Gorter and P. C. Blokker.

191 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **45,** 802 (1942). Simplification of the determination of serum albumin and globulin by the spreading method. E. Gorter and J. J. Hermans.

192 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **45,** 804 (1942). The spreading of Machebocuf's lipoprotein. E. Gorter and J. J. Hermans.

193 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **45,** 808 (1942). The spreading of an ovalbumin-oleic acid complex. E. Gorter and J. J Hermans.

194 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **45,** 810 (1942). The spreading of Warburg's yellow enzyme. E. Gorter and J. J. Hermans.

195 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **45,** 902 (1942). The determination of protein liquor by means of the spreading method. E. Gorter and J. J. Hermans.

1943 198 Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **62,** 681 (1943). On the haemolysing action of lysocithin. E. Gorter and J. J. Hermans.

1943 199 Maandsch. Kindergeneesk., **13,** 55—61 (1943). Over het moleculair gewicht der eiwitten.

1943 199a Onderzoekingen en mededeelingen uit het Instituut voor praeventieve geneeskunde, no. 3, 1943. De splitsing van eiwitten.

1946 210 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **49,** no. 8.887 (1946). De spreiding van enkele gliadine- en glutelinepraeparaten. E. Gorter en G. J. Elings.

211 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **49,** no. 8.891 (1946). De spreiding van het seroglycoid en het crystalbumine van Hewitt. E. Gorter en G. J. Elings.

1947 214 Kon. Akad. v. Wet., Proceedings **50,** no. 4.325 (1947). On the spreading of invertase solutions. E. Gorter and H. A. Dieu.

1947 217 In Un symposium sur les proteines (Paris 1947. L'étalement en couches monomoléculaires de proteines conjuguées. p. 67.103.

1948 224 Kon. Ned. Akad. v. Wet., **51,** no. 7, 824 (1948). Determinations of total base by exchange of ions. E. Gorter and A. van Royen.

1951 233 Kon. Ned. kad. v. Wet. Verslag DI. LX, no. **4,** 28 (1951). De invloed van heparine en suramine op de spreiding van eiwitten. E. Gorter en L. Nanninga.

1951 235 Ned. Mndschr. Kindergen. **19,** 408—422 (1951). Bloedstolling en eiwitspreiding.

1952 237 Kon. Ned. Akad. v. Wet. Series C **55** no. 2, 113—117 (1952). The action of detergents on the spreading of proteins.

228 Kon. Ned. Akad. v. Wet. Series C **55** no. 3 (1952), 341—350 en 351—358. Compounds of proteins with heparin and similar substances. I en II. E. Gorter—L. Nanninga.

1953 243 Faraday Society discussion no. **13,** 205—218 (1953). Complexes of heparin and proteins. E. Gorter-L. Nanninga.

Heparin und Eiweiß

Von Evert Gorter † (Leiden)

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 22. März 1954)

Vor vielen Jahren hatten wir den Einfluß von Germanin auf die Ausbreitung von Eiweiß in monomolekularen Schichten untersucht. Es zeigte sich, daß diese stark saure Substanz bei p_H 3,0 diese Ausbreitung nicht förderte wie andere negative Ionen, sondern daß sie im Gegenteil diese Ausbreitung unter diesen Umständen schon bei ziemlich niedriger Konzentration verminderte und aufhob. Wir hatten diese Erscheinung damals nicht weiter verfolgt, bis vor einigen Jahren uns zufälligerweise das Protokoll dieser Untersuchungen in die Hände kam.

Wir haben nun die Komplexe, welche mit Germanin und Eiweiß entstehen, verfolgt unter Heranziehung einer gleichartigen Substanz, nämlich des Heparins, das biologisch wichtiger ist.

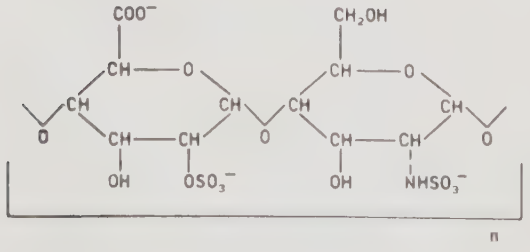


Abb. 1. Heparin

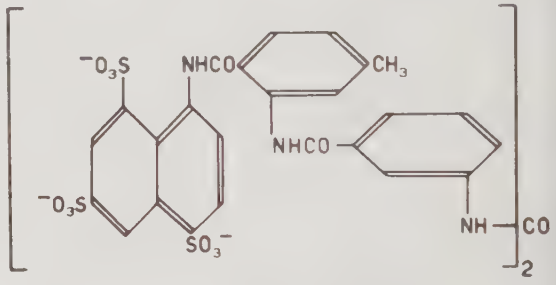


Abb. 2. Suramin (Germanin)

Es war leicht zu zeigen, daß man durch Fällung von Eiweiß mit verschiedenen Konzentrationen von Heparin (oder Germanin) bei variierendem p_H Niederschläge erhalten kann, welche als Komplexverbindungen aufgefaßt werden müssen. Sie wurden in gewöhnlicher Weise durch Fällung und Wiederauflösung gereinigt.

Schon beim Studium mittels Elektrophorese nach Tiselius-Svensson wurde festgestellt, daß etwa 90 % des Komplexes gebildet wurde, falls die experimentellen Bedingungen dazu geeignet waren. Es wurden die Geschwindigkeiten U bestimmt und die Mengen der verschiedenen Eiweißkörper gemessen. Danach haben wir auch die Methoden der Spreitung zu monomolekularen Filmen angewendet. Als Eiweiß be-

nutzten wir hauptsächlich Serum-Albumin (Poviet), das sehr rein war, und als SO_3-haltige Substanz Heparin und Germanin.

Wir werden auf Verschiedenheiten zwischen beiden Hauptserien von Experimenten nicht eingehen und nur folgendes hervorheben.

Es wurde immer erst untersucht, wie groß die Tendenz zur Bildung von monomolekularen Filmen bei verschiedenen p_H-Werten (zwischen 0,3 und 7,5) war, wenn man Eiweiß allein zur Spreitung brachte. Man weiß, daß die so erhaltenen Zahlen nur bei der maximalen Spreitung eine Berechnung der Größe der Oberfläche gestatten. Minima haben die Bedeutung, daß das Eiweiß sich nicht oder sehr langsam ausbreitet. Bei diesen Minima wurde der Einfluß der Zeit immer in Betracht gezogen. Bei den zwischenliegenden Punkten einer Kurve: Flächenbedarf gegen p_H, muß der Einfluß der Zeit und der Zufügung von dreiwertigen negativen Ionen (MTS) studiert werden.

Nach den ersten Experimenten und unmittelbar anschließend wurden dann die Komplexe untersucht, welche nach Hinzufügung von Heparin mit dem Eiweiß gebildet wurden.

Es zeigte sich, daß nur bei ganz scharfen Punkten der Kurve das Heparin die Tendenz zur Spreitung des Eiweißes völlig änderte. Der Haupteinfluß war bedingt vom Mengenverhältnis zwischen Heparin und Eiweiß und vom p_H.

Es ist merkwürdig zu sehen, wie unregelmäßig die Form der Kurven von Flächenbedarf gegen p_H bei verschiedenem p_H ist und wie sie sich bei variierenden Mengenverhältnissen von Heparin zu Eiweiß ändert. Um so mehr fällt die Ähnlichkeit von den Kurven der Heparin- und der Germaninkomplexe auf (1).

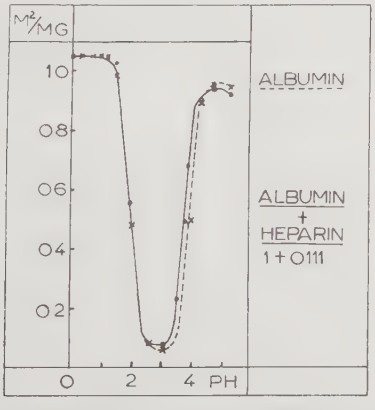


Abb. 3. Spreitung von Albumin-Heparin-Komplexe

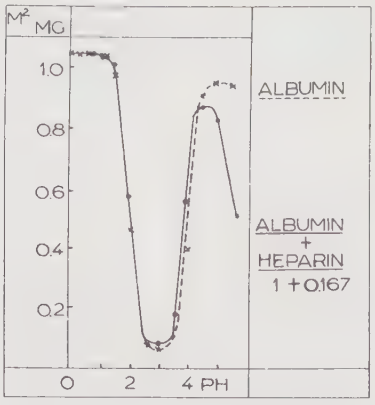


Abb. 4. Spreitung von Albumin-Heparin-Kompe

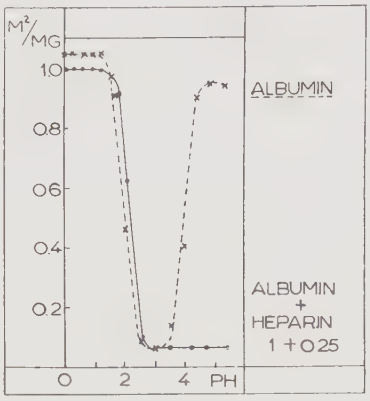


Abb. 5. Spreitung von Albumin-Heparin-Komplexe

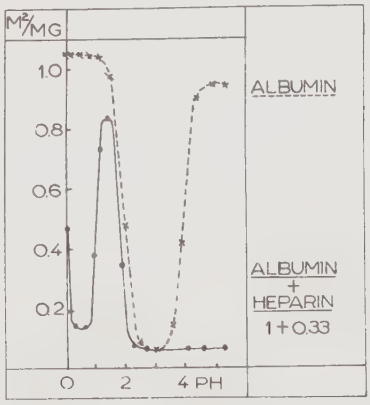


Abb. 6. Spreitung von Albumin-Heparin-Komplexe

Nur ein Unterschied ist hinsichtlich der Eigenschaften von Germanin und Heparin festzustellen, nämlich: oberhalb p_H 5,0 bildet Germanin einen Komplex mit Eiweiß (Ser. alb.; Ovalb.), während Heparin mit diesem Eiweiß keinen Komplex zu bilden vermag. Wenn man nun die Ergebnisse der letzten Experimente in etwas anderer Form

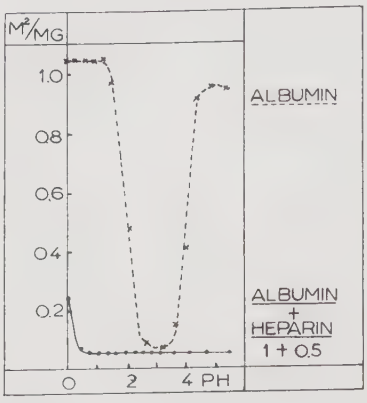


Abb. 7. Spreitung von Albumin-Heparin-Komplexe

arrangiert, kann man Kurven erhalten, die das Gesagte noch deutlicher werden lassen.

Auf der Abszissenachse der Abb. 8 und 9 ist das Mengenverhältnis zwischen Heparin bzw. Germanin und Serumalbumin bzw. Ovalbumin angegeben (2), auf der vertikalen Achse steht der Flächenbedarf der monomolekularen Schicht in m^2/mg (maximale Ausbreitung). Man sieht, daß ein sehr scharfer Übergang bei einem bestimmten Konzentrationsverhältnis zwischen Heparin und Eiweiß stattfindet, bei dem die

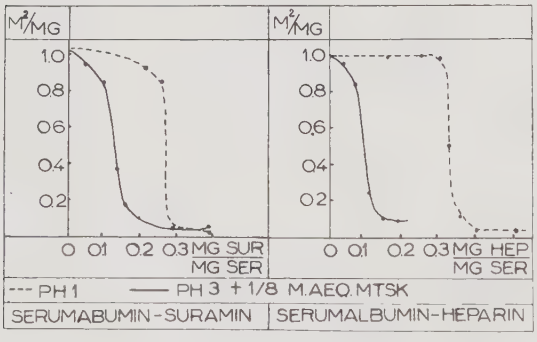


Abb. 8.

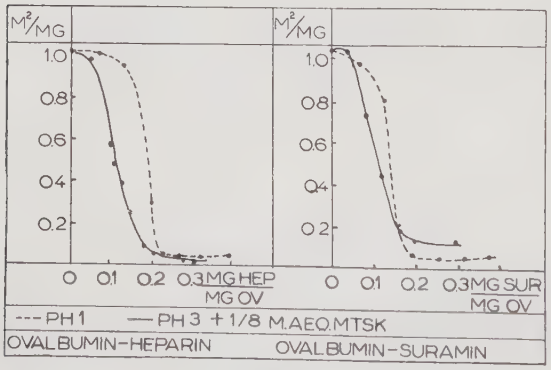


Abb. 9.

Abb. 8 und 9. Abhängigkeit der Spreitung von Mengenverhältnis Eiweiß-Heparin und Eiweiß-Suramin

Tendenz zur Spreitung gerade zu verschwinden beginnt. Man kann aus der Lage dieses Punktes berechnen, wieviel positive Eiweißladungen anwesend sind, da an diesem Punkte mit den SO_3-Gruppen Äquivalenz besteht (Tab. 1). Die Berechnung ergab Zahlen, welche in guter Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur sind (1). Man kann das Resultat dieser Berechnungen noch weiter kontrollieren in der Weise, wie es Tab. 2 angibt.

Tabelle 1

P_H 1	Krit. Punkt mg/mg	NH^+_3 ber.	NH^+_3 lit.
Hep.-Serumalb.	0,41	94*	98 (90)
Sur.-Serumalb.	0,31	88	,,
Hep.-Ovalb.	0,22	27	33
Sur.-Ovalb.	0,20	30	,,

$$* \frac{0{,}41}{16500} \times 54 : \frac{1}{70000} = 94 : 1$$

Hep.-Serumalb. 0,24 mg/mg 1 mol/mol 54 SO^-_3

P_H 5. $\frac{0{,}24}{16500} : \frac{1}{70000} = 1:1$

Sur.-Serumalb 9—10 mol/mol 57 SO^-_3

$(SO_3)^-_a$ Hep. $(SO_3)_b$ — $(NH_3)_b$ Prot. $(NH_3)^+_c(COO)^-_d$

Ladung nimmt zu von

$d-(b+c)$ bis $a+b+d-(b+c)=a+d-c$

Ich komme jetzt zur Besprechung der neueren Methoden, die wir in letzter Zeit benutzt haben. Großenteils fanden daneben auch die älteren Methoden, d.h. die bisher besprochenen Methoden, weiter Anwendung.

Mit einer Ausnahme, nämlich dem Thrombin, wurden die komplizierteren Komplexe untersucht, welche entweder in der Natur als Lipoproteine vorkommen oder von uns aus Eiweiß und Lipiden hergestellt wurden.

Ich will zunächst einmal mit ein paar Worten Thrombin beschreiben: dieses Eiweiß unterscheidet sich von den anderen bisher studierten, daß es nicht rein zu erhalten ist. Man muß mit einer Verunreinigung von etwa 30 % rechnen. Thrombin hat aber den Vorteil, daß es biologisch wirksam ist und daß es darum wertvoll ist, es vor und nach Präcipitation mit Heparin zu untersuchen.

Ganz vorläufige Messungen haben gezeigt, daß bei diesem Eiweißkomplex, der

Tabelle 2

P_H 7,4	μ	U_d	U_a	U x 10^5	
Albumin 2%	0,2	4,2⁵	5,2⁵	4,7⁵	5,1
,,	0,1	5,0	5,8	5,4	
Suramin 0,5%	0,2	17	17	17	17,5
,,	0,1	17,2	18,8	18	
Alb. 2 ,, Sur. 0,1%	0,1	6,8	8,1⁵	7,5	
,, 0,25%	0,1	7,7	9,1	8,4	
		15,5	20,0	17,5	7,9
,, 0,5 %	0,1	7.2	7,9	7,5	17,0
		14.9	18,0	16,5	
,, 0,5 %	0,2	7,4	8,8	8,2	
		15,0	18,4	17,2	

P_H 5,0	μ	U_d	U_a	C_{rel}
Albumin 1 %	0,15	2,5	2,5	
Heparin 0,5%	0,15	17	17	
Alb.1 %/Hep. 0,4%	0.15		2,5	11%
			8,3	89 %
			16,5	
,, ,,	0,1		2,7	7%
			10,3	93 %
			18	

die Zusammensetzung (Abb. 10) von 0,20 Heparin + 1,0 Thrombin hat, dieselbe Form für die Flächenbedarf/p_H-Kurve gefunden wird wie bei vielen anderen Eiweißkörpern. Das Thrombin wurde nach Mischung mit Heparin oder Germanin schnell unwirksam. Wenn wir Heparin- und Thrombinkomplexe studierten, fanden wir, daß diese Komplexe leicht gebildet werden, leichter als beim Serumalbumin.

Die übrigen Eiweißkomplexe, die wir studiert haben, gehören sämtlich zu den Lipoproteinen, deren Zusammenstellung meistens ungenügend bekannt ist. Deshalb

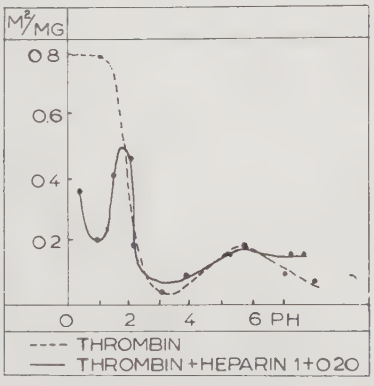


Abb. 10. Thrombin-Heparin Komplexe

haben wir auch bekannte Lipoide isoliert, von welchen die Strukturformeln in der Literatur genau angegeben sind.

Es war zu erwarten, daß die Verhältnisse bei diesen Lipoproteinen, die mit und ohne Heparin untersucht wurden, noch viel komplizierter sein würden. Dafür hat man bisweilen den Vorteil, die Zusammensetzung des Komplexes genauer zu kennen. (Vgl. Abb. 11.)

Wir haben das Phosphatidylserin als Lipid gewählt, weil es stärkere negative Gruppen hat als die anderen Lipide (z. B. Lecithin). Wir hatten noch einen anderen Grund für die Wahl dieses Phospholipides.

Schon Chargaff (3) hatte darauf hingewiesen, daß es möglich ist, bestimmte Lipoproteine in zwei Teile zu zerlegen in solcher Weise, daß dabei das Phospholipid in Freiheit gesetzt wird und daß das Heparin sich mit dem Eiweiß verbindet.

Das Thromboplastin (Abb. 12) gehört zu dieser Gruppe von Lipoproteinen. Dagegen wirkt Heparin nicht spaltend auf andere Lipoproteine, wie z. B. die Lipoproteine des Eies, ein.

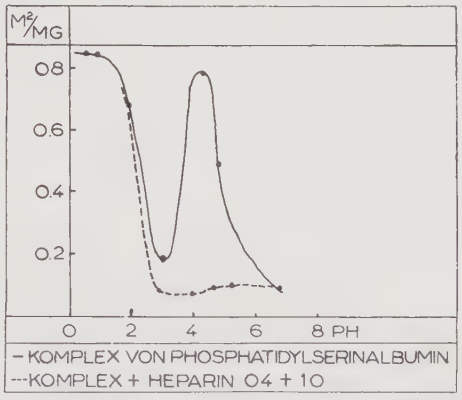


Abb. 11. Phosphatidylserinalbumin-Heparin Komplexe

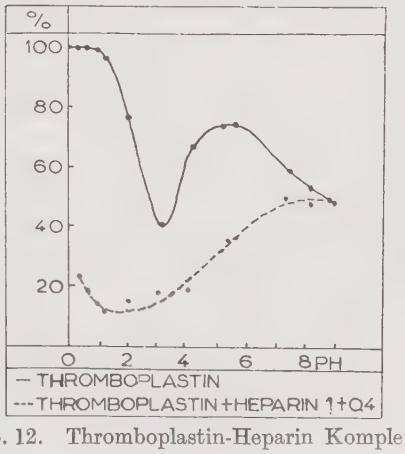


Abb. 12. Thromboplastin-Heparin Komplexe

Wir haben seine Beobachtung insofern bestätigen können, als wir feststellten, daß nach der Einwirkung von Heparin auf Thromboplastin das Heparin seine Wirksamkeit verliert und daß eine Phosphatverbindung in der Flüssigkeit zu finden ist.

Die Form der Kurve (Abb. 12) Flächenbedarf in Prozent gegen p_H möchten wir so interpretieren, daß ein Komplex entsteht, der allmählich bei höherem p_H dissoziiert.

Dasselbe Bild zeigt auch die Kurve für den Flächenbedarf gegen p_H (prozentische) für einen Komplex von Phosphatidylserin/Insulin — mit und ohne Heparin (Abb. 13), obwohl wir dabei in der überstehenden Flüssigkeit noch keine Phosphatbestimmungen durchgeführt und noch nicht festgestellt haben, daß das Heparin aus der Reaktion verschwindet, möchten wir doch

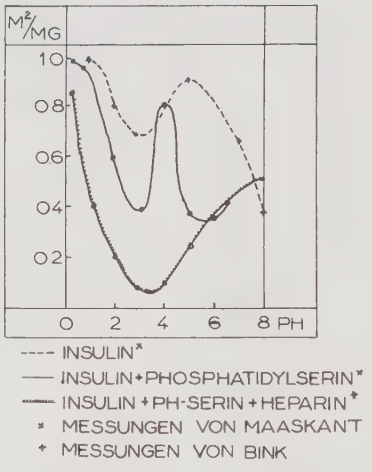


Abb. 13. Komplexe mit Insulin

eine ähnliche Spaltung, wie sie Chargaff beim Thromboplastin fand, hier als wahrscheinlich erachten. Viele der Substanzen, die wir untersucht haben, sind für Leben und Funktion des menschlichen Körpers von großer Bedeutung; so hat das Heparin große Wirksamkeit als Antikoagulans, aber es ist nicht sicher, ob Heparin dieser Eigenschaft seine Wirksamkeit bei verschiedenen Prozessen verdankt.

Seit einigen Jahren wurde in vielen Laboratorien die Wirkung von Heparin studiert und besonders der Einfluß des Heparins auf die Trübung eines lipämischen Plasmas untersucht.

Entschieden ist dieser Zusammenhang noch nicht; man hat aber doch den Eindruck, daß Heparineinspritzung bei einem Patienten die Trübung seines Plasmas zum Verschwinden bringt, wenn die Trübung durch eine Hyperlipämie verursacht wurde. Wie auch diese Trübung entstanden sein möge, sowohl die Hyperlipämie durch fettreiche Nahrung, wie auch eine Trübung durch Arteriosklerose u.a. werden unter Einfluß des Heparins vermindert.

Das allgemeine Studium dieser Lipoproteine kann dabei von großer Bedeutung werden. Wir glauben, daß auch das Studium der Wirkung des Heparins auf die verschiedenen Lipoproteine des Blutplasmas wichtig sein könnte. Dabei soll ein Unterschied gemacht werden zwischen den Lipoproteinen, die mit Heparin in zwei Teile gespalten werden, wobei das Heparin sich mit dem Eiweiß verbindet und die Lipoide in Freiheit gesetzt werden.

In den mitgeteilten Experimenten haben wir eine Übersicht geben wollen über Methoden, welche uns gestatten, diese Probleme näher zur Lösung zu bringen. Man kann dabei nur dann erwarten, große Fortschritte zu machen, wenn man alle genannten Methoden beim Studium dieser „Komplex-Verbindungen" benutzt und nicht zu rasch aus einzelnen Experimenten Schlußfolgerungen ziehen will.

Literatur

1) Koninklijke Akademie voor Wetenschappen, Proceedings, Series C **55**, 344 (1952).

2) Gorter, E., Nanninga, L., Faraday Soc. Disc. **1953**, Nr. 13, S. 210.

3) Chargaff, E., M. Ziff und D. H. Moore, J. Biol. Chem. **139**, 383 (1941).

Ernest Oppenheimer Laboratory, Department of Colloid Science, The University of Cambridge

Molecular Interactions at the Solid Liquid Interface with Special Reference to Flotation and Solid Particle Stabilized Emulsions

By J. H. Schulman and J. Leja

With 11 figures

(Eingegangen am 14. Dezember 1953)

Introduction

In a series of investigations carried out since 1935 Schulman et al, (1) studied extensively the phenomenon of monolayer penetration, due to molecular interactions at the air/liquid interface. An insoluble monolayer of a surface active agent spread on the Langmuir trough is penetrated by a soluble surface active agent injected into the substrate. Some mixtures of amphipathic agents show strong tendencies to molecular interactions and the degree of association taking place on penetration is easily determined by changes in the surface pressure and area of the resulting film, changes of its surface potential and its mechanical properties, viscosity and rigidity.

When an interaction takes place between both the polar and the hydrophobic groups of the participating amphipathic molecules, a molecular complex is formed. Molecular complexes can form in the bulk of solution and between adlineated molecules at interfaces. When formed in the bulk of solution, the molecular complexes are not necessarily true chemical compounds; they are labile in solution; the activity and reactivity of individual components are greatly different from those of the molecularly associated complex; on crystallization they usually separate out into components. However, when formed in the orientated state at interfaces they are found to be very stable, although some mixed films, spread as monolayers at the stoichiometric ratios of the individual components, can show further penetration by subsequent additions of the soluble component injected into the substrate (ref. 1 h).

The degree of association occurring between interacting amphipathic molecules is greatly affected by small changes relating to either the polar group or the non-polar group of each molecule. Thus, the stereochemistry and the magnitude of each dipole, and the size and concentration of the inorganic ions, present in the substrate, exert a pronounced influence upon the forces acting between the polar groups of interacting molecules. The length of the hydrocarbon chains, their stereochemistry and the concentration of the amphipathic agents greatly affect the van der Waals forces acting between the non-polar groups. Shortening of the aliphatic chains, introduction of a double bond and/or introduction of a branched chain reduce the stability of complexes (1).

Injecting metal ions into the substrate (water or salt solution) underlying insoluble films of fatty acids, alkyl amines and sulphates, Schulman et al (2) established conditions for monolayer adsorption of an amphipathic agent onto a lattice of metal ions. Within the p_H range where basic-metal ions are available, an incompressible, solidified film of a basic-metal soap is formed at the interface. The size of the basic-metal ion and the stereochemistry of the amphipathic molecule govern the conditions of solidification. This is due to the establishment of hydrogen bonding between the hydroxyl groups of basic-metal ions adlineated underneath the polar groups of the monolayer. The interaction is marked by great changes in the mechanical properties of the monolayer, no surface pressure increases are observed, as in monolayer penetration experiments. Steric hindrance due to either too bulky polar group or too large area of the hydrocarbon chain (as in highly branched chains) prevents establishment of hydrogen bonding between neighbouring units of basic-metal ions and makes solidification of the monolayer impossible. The hydrocarbon chains of a solidified monolayer, adsorbed onto a basic-metal lattice are comparatively widely spaced, with negligible van der Waals forces acting between the chains. Correlation of monolayer adsorption with the flotation of minerals has shown that minerals adsorb carboxylic acids and soaps, alkyl sulphates and amines and their salts by a similar mechanism where metal ions are available on the surface of the solid.

This publication discusses molecular interactions at the air/water, the oil/water and the solid/water interfaces, and their applications to the mechanism of froth flotation and to formation of oil/water emulsions stabilized by solid particles.

Experimental

A variety of techniques was employed to study the effects of surface active agents at various interfaces. Chemical methods included determination of adsorption isotherms and abstraction of frothers by collector-coated solids. Langmuir trough technique was utilized to determine molecular reactivity between the groups of amphipathic agents used in flotation as either frothers or collectors. Frothing and flotation tests were employed to study the effects of molecular interactions between the soluble members of the homologue series. Adhesion of air, oil and water to solid surfaces was determined by contact angle measurements and was applied to the mechanism of flotation and the stabilization of oil/water emulsions by solid particles.

All surface active agents employed were of high purity, and made and purified in the laboratory.

Determinations of long chain sulphates and sulphonates were made by partition titration (3), in chloroform-water, with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), using methylene blue as an indicator. Determinations of aliphatic alcohols, cresols and Terpineol were made by colourimetric methods of analysis, adopted from Snell (4). Cresols were determined by the coloured compounds given with diazotized sulphanilic acid in NaOH solution; α-Terpineol and alcohols, by the coloured compound given with salicylic aldehyde in 66 % H_2SO_4 solution. Intensities were compared by a Spekker absorptionmeter. The accuracy of analytical determinations was of the order: 0.005 mg per ml for Na-dodecyl sulphonate, 0.001 mg per ml for p-cresol, 0.01 mg per ml for α-Terpineol.

For contact angle measurements a horizontal telescope equipped with cross wires and protractor was employed; contact angles were always measured across the water phase; the accuracy of measurements was of $\pm 1°$, but owing to hysteresis the angles varied by $5° - 10°$. Solid surfaces employed for wettability tests consisted of freshly electrolytically polished specimens of copper bar (anodic polishing in 55 % H_3PO_4 solution) and freshly cleaved faces of $BaSO_4$ crystals. Conditions were standardized with regard to time of contact, "ageing" of the highly reactive surfaces and time of conditioning with the amphipathic agent.

Frothing and flotation tests were carried out in pneumatic flotation cells, with sintered disc partitions, employing compressed nitrogen instead of air. Homogeneous solid particles were used in flotation tests.

Benzene-water — solid particles systems were tested for phase continuity and stabilization in the presence of suitable agents.

Interactions between collectors and frothers at the air/water interface

The surface active agents employed in flotation are grouped according to their function into collectors and frothers. Collectors adsorb onto solid particles and make them sufficiently hydrophobic to adhere to air bubbles. xanthates, dithiophosphates, dithiocarbamates and mercaptans have proved themselves the most selective collectors in flotation of sulphides. None of these compounds froth and when employed an addition of another amphipathic agent capable of producing suitable frothing is required. Most commonly used frothers consist of branched chain alcohols, derivatives of phenol (cresols) and derivatives of terpenes (chiefly terpineols).

It can be easily shown by the Langmuir trough technique that strong molecular associations exist between the two compounds, xanthate-alcohol, representing collector and frother respectively. If a monolayer of hexadecyl alcohol is spread on N/100 KCl solution, at p_H (7 — 11), and is held at a constant area and at a surface pressure of 10 dynes/cm, and then $^1/_2$ mg potassium lauryl xanthate is injected into the underlying solution of 400 ml, the surface pressure of the alcohol film rises immediately to 52 dynes/cm and the liquid monolayer is solidified; the potassium lauryl xanthate solution itself is capable of giving only 5 dynes/cm pressure, which, on its own, decays to zero fairly rapidly owing to oxidation of xanthate. The mixed monolayer xanthate-alcohol remains stable to high pressure, indicating that alcohol penetrated by xanthate stabilizes the latter against oxidation.

Weaker penetration occurs with behenyl sulphate (C_{22}) interacting with lauryl xanthate. The penetrated monolayer C_{22} sulphate — C_{12} xanthate solidifies but more slowly than the C_{16} alcohol — C_{12} xanthate monolayer.

Thus, the monolayer penetration experiments suggest that molecular interactions play an important part in the functioning of collector — frother systems.

Effect of concentration and p_H on adsorption and floatability of Cu minerals by alkyl sulphates

Alkyl carboxylic acids and soaps, alkyl sulphates and sulphonates, substituted and unsubstituted amine salts comprise a group of compounds which in flotation are referred to as collector-frother agents. These agents are capable of dual adsorption: onto the solid surface of minerals (thus acting as collectors) and at the air/water interface, causing pronounced frothing effects. The above compounds do not undergo rapid changes by oxidation at the air/water interface — in contrast to collector compounds of the non-frothing group, such as xanthates etc.

At the critical micelle concentration (CMC), aggregates of hydrophilic character are formed.

Figs. 1 and 2 (B. D. Cuming (5)) show the relationships between the amount adsorbed, the concentration of the dodecyl sulphate and p_H of solution. Flotation of copper minerals, e.g. chalcocite (Cu_2S), chalcopyrite, Cu powder etc, capable of adsorbing Na-dodecyl sulphate, occurs at

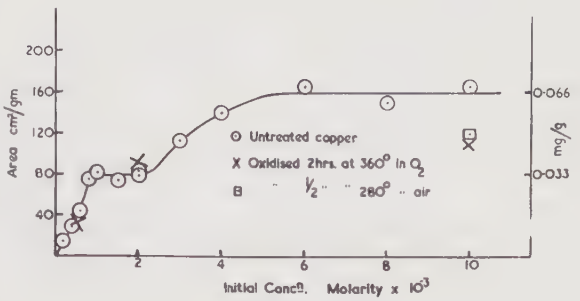


Fig. 1

concentrations giving partial coverage of the available surface area of the particles, Fig. 1. In concentrations above C.M.C. flotation is nil, owing to the formation of a second physically bound monolayer giving the surface a hydrophilic character; there is no mineralization of the extremely voluminous and stable froth; addition of xanthate to such system does not cause floatability of particles. However, as soon as the concentration of the agent is lowered by dilution below the C.M.C. flotation occurs without the presence of the xanthate.

Fig. 2 shows that floatability of Cu minerals is possible within p_H 5.5 —9.0, where the insoluble basic-copper-sulphate soap is formed (2). In alkaline solutions of p_H 9.0, the surface of copper mineral is incapable of adsorbing long chain sulphate owing to the non-availability of the copper ions at these p_H's, but xanthate can still strongly adsorb, presumably by a different chemisorption mechanism. Xanthate takes over the function of collector, the alkyl sulphate remaining in solution acts as frother only (see tests (1) and (2), Table 1).

Table 1 (6)

Adsorption of frothers by collector-coated solids. — Temp. 20° C ∓ 2°

Test No	Material	Collector*)	Frother	p_H	Frother removed from solution	
					% conc.	mg
1	Cu powder (400 sq cm/gm)	Pot. Amyl Xanthate	Sod. Dodecyl Sulphate	12,5	18	0.490 mg
2	Cu powder (80 sq cm/gm)	,,	,,	12.5	27	0.387 mg
3	Cu powder (400 sq cm/gm)	Sod. Dodecyl Sulphate	p-Cresol	7.5	21 (10 min)	0.450 mg
4	,,	,,	,,	7.5	31 (5 hrs)	0.685 mg
5	Galena (PbS)	Pot. Ethyl Xanthate	o-Cresol	7.5	22	0.056 mg
6	Sphalerite (ZnS)	,,	,,	7.5	35	1.54 mg
7	Barytes ($BaSO_4$)	Sod. Dodecyl Sulphate	α Terpineol	8.0	35	2.2 mg
8	Cu powder (400 sq cm/gm)	,,	C. T. A. B.	7.0	48	1.09 mg

*) Particles were coated below condensed monolayer coverage; for details see ref. 6.

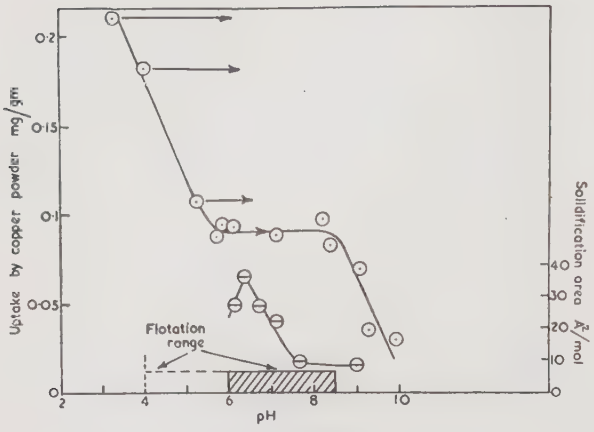


Fig. 2

Abstraction of frother by collector-coated solids

Non-ionic surface active agents (alcohols, esters, ketones, ethers — of suitable balance between polar and non-polar groups) are incapable of adsorbing on highly ionic surfaces of minerals, but adsorb strongly at the air/water interface, acting as frothers. However, if the solid surface is sensitized by adsorption of suitable collector, the non-ionic frothers are capable of adsorbing onto it via collector molecules. Ionic surface active agents of collector-frother type act as frothers only, whenever their adsorption to the solid surface is inhibited by p_H of the solution or steric factors (Fig. 2).

Table 1 shows that various agents, acting as frothers only, are being removed from solution, in considerable quantities, by solid particles sensitized with suitable collector agents. Blank tests, carried out in parallel to tests listed in Table 1, showed no abstraction of frothers by solid particles not sensitized by collectors. It is evident, therefore, that molecular interactions, analogous in character to monolayer penetrations observed in trough experiments, take place at the solid/liquid interface between the collector molecules immobilized at the solid surface and the frother molecules in solution.

Frothing tests

Effects of molecular interactions taking place at the air/water interface between short chain, soluble s. active agents can be easily shown by a study of the froth volume obtained by aeration of a solution of frother before and after an addition of collector. The frothing apparatus was similar to one used by Sun (7). Changes in froth volume of aliphatic alcohols occurring on addition of xanthates are shown in Fig. 3; effects for other mixtures of collectors and frothers are listed in Table 2 and 3. From these results it is apparent that adlineation of collector molecules at the air/water interface, originally occupied by frother molecules alone, cannot be explained by a simple mechanical admixture of new molecules, but is accompanied by interaction between adlineating molecules — similar to penetration interactions in the

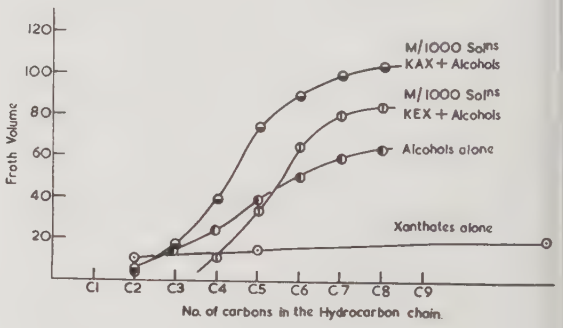


Fig. 3

Table 2

Effect of xanthate addition onto the froth-volume of alcohols (*height of froth in mm* ± 5)

20 ml frother and 20 ml of xanthate, both M/1000 solutions; const. "aeration" by nitrogen, temp. 18°—20° C, p_H neutral, time 5—10 mins; diam. of frothing-cylinder 42 mm

Alcohol (M/1000 soln)	Initial froth volume 20 ml soln	Final froth volumes with collectors (40 ml soln)		
		KEX	KAX	K Lauryl X
—	—	alone 10, l	alone 15, f	alone 20, F
Iso-butanol	20, f	10, v.f	25, v.f	nil
2 methyl, 2 butanol	35, m	30, m	65, v.f	nil
4methyl, 2 pentanol	70, l	75, m	80, v.f	70, F
2 ethyl hexanol	65, m	10, m	95, v.f	90, F
o-cresol	40, f	25, m	65, v.f	nil
m-cresol	45, f	30, m	50, v.f	10, F
cyclo-hexanol	45, m	35, f	50, f	nil
o-methyl cyclo hexanol	55, m	60, f	85, v.f	nil
p-methyl cyclo hexanol	65, m	75, m	90, F	nil
α-Terpineol	55, m	85, m	95, m	60, F

Character of froth:
v. f. very fine bubble froth
m. medium size, approx. $^1/_8$—$^1/_2$" diam.
l. large size, above $^1/_2$" diam.
f. fine bubbles, below approx. $^1/_8$" diam.
F. foam, air dispersed in solution.

Table 3

Examples of frothing of collector-frother reagents

50 ml of M/1000 solutions used, temp. 18°—20° C, time 5—10 mins, p_H neutral; height of froth in mm ± 5, diam. of frothing cylinder 42 mm

Reagents	Frothing	Remarks
Sodium dodecyl sulphate $C_{12}H_{25}SO_4Na$	200—300 with large air "holes"	comparatively stable (2—5 mins)
Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	400—500 with large air "holes"	comparatively stable
$C_{12}H_{25}SO_4Na$ + CTAB	> 500 in spite of visible pption occurring on mixing the two reagents	"honey-comb" structure, stable froth of large size, practically without water
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$ Dodecyl amine Hcl	75—90	medium size froth
$C_{12}H_{25}SO_4Na$ + $C_{12}H_{25}NH_3Cl$	nil	no ppte but visible brittle film found on air liquid interface

trough experiments. However, variations of froth volume do not exclusively describe the type of interaction owing to simultaneous changes in the character and stability of the resulting froth. In frothing experiments one is almost certainly dealing with non-condensed films of amphipathic agents and with their dynamic mechanical properties, which are greatly influenced by a viscous drag of a quantity of substrate solution moving with the films (surface transport (8)).

Comparison of the effects of straight chain with branched chain and substituted cyclic alcohols, which are known to change the type of molecular interaction leading to less condensed films, indicates that condensation of interfacial films inhibits frothing.

The most interesting examples of the effects of stereochemistry and polarity of associating components on frothing are those given by systems dodecyl sulphate — cetyl trimethyl-ammonium bromide (C. T. A. B.) and dodecyl sulphate — dodecyl-amine hydrochloride, Table 3. Although dodecyl sulphate and C. T. A. B. react strongly to give a 1:1 complex resulting in a formation of a visible precipitate, the size of the bulky polar group — $N(CH_3)_3^+$ is such that the resultant — SO_4^-: $N(CH_3)_3^+$-grouping of the complex possesses residual polarity which enables the complex to orientate itself preferentially and to spread at the air/water interface (instead of remaining as precipitate in solution) once aeration is started. This tendency leads to the formation of a strong, non-solidified film, giving tenaceous, stable cellular froth. On the other hand, the interaction between $C_{12}H_{25}SO_4^-$ and $C_{12}H_{25}NH_3^+$, which leads also to a 1:1 complex, gives a visible solidified, strongly hydrophobic film at the interface, too brittle to withstand any vibration and the solution is incapable of frothing.

The above frothing experiments suggest that frother and collector molecules utilized in flotation practice must be suitably balanced to give appropriate mechanical properties to the air/water interface. Further, formation of strong molecular interactions between certain types of collectors and frothers, or mixture of frothers, explains the phenomenon of occasional suppression of frothing and that of selectivity in the function of frothers.

Flotation tests

The results, listed in Table 4, show that increased molecular associations between xanthate-alcohol molecules, achieved by the progressive lengthening of the hydrocarbon chain of alcohol, lead to higher recoveries until too strong associations cause condensation of films. Suitable choice

Table 4

Flotation tests in pneumatic cell

Using 20 g galena —60+180 mesh, 60 ml distilled water, 10 ml frother solution and 10 ml M/1000 xanthate solution. p_H 7.5, 1 min conditioning time without aeration, 3 mins flotation time using compressed N_2 for "aeration"

Frother	% Recovery		Remarks
	KEX	KAX	
M/100 C_3H_7OH	14.5 %	—	gradual increase in stability of frothing and mineralization, giving an easily overflowing froth for C > 6
M/100 C_4H_9OH	32.0 %	—	
M/1000 $C_5H_{11}OH$	52.5 %	66.5 %	
M/1000 $C_6H_{13}OH$	65.0 %	74.5 %	
M/1000 $C_7H_{15}OH$	72.5 %	83.0 %	
M/1000 $C_8H_{17}OH$	76.0 %	85.5 %	
M/1000 4 methyl, 2 pentanol	71.5 %	80.0 %	good froth, brittle
M/1000 2 ethyl hexanol	86.5 %	97.5 %	copious, good consistency froth
M/1000 o-cresol	55.0 %	86.5 %	good mineralization of bubbles
M/1000 m-cresol	64.0 %	84.5 %	
M/1000 p-cresol	69.0 %	82.0 %	
M/1000 α Terpineol	88.5 %	98.0 %	abundant, good consistency froth

of branched chains and/or substitution of CH_3 or OH groups in cyclic chains are extremely effective in balancing the forces between the polar and the non-polar groups of interacting molecules, and affect the recoveries correspondingly. The effects of frother-xanthate mixtures on frothing are not exactly parallel to the effects of the same mixtures on flotation recoveries — thus indicating that molecular interactions at the solid/liquid interface are also affecting the character of interfacial films present in mineralized froth.

Cu powder floating well at p_H 5.5—9.0 with dodecyl sulphate alone still gives very good flotation if an equivalent amount of C. T. A. B. is added to the cell, though the resultant froth is much more stable, and too voluminous for commercial purposes. However, if an equivalent amount of dodecyl amine hydrochloride is added to the solution of dodecyl sulphate floating Cu, the flotation is completely suppressed. This was found to be due not only to the suppression of frothing itself, but also to the actual desorption of dodecyl sulphate from Cu surface, by the complexing action of amine. Residual Cu powder is completely hydrophilic, free to adsorb another collector, like xanthate or even excess of dodecyl sulphate, if added above the equivalent amount of amine hydrochloride.

Wettability of solid surfaces sensitized by xanthates (non-frothing type of collector)

Figs. 4 and 5 show the relationship between the contact angles developed at the air/water/solid and the oil/water/solid interfaces and the concentration of xanthates, for an electro-polished Cu surface. If the

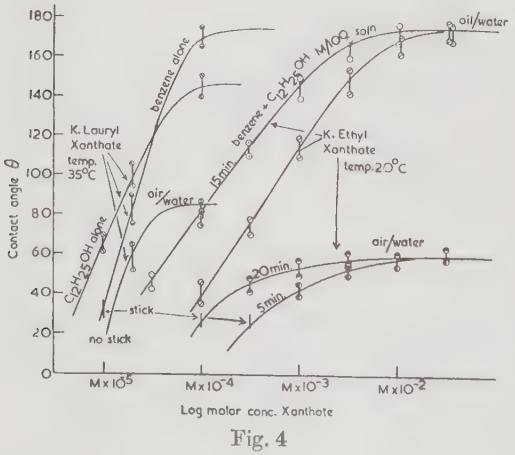


Fig. 4

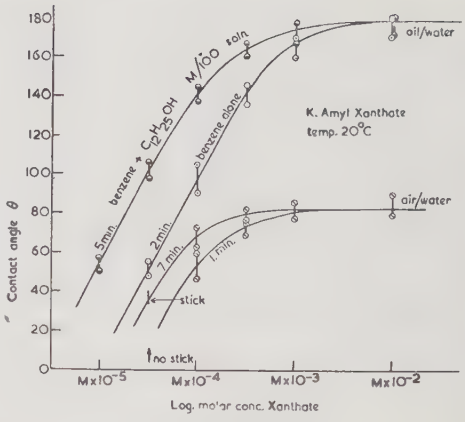


Fig. 5

time of conditioning of the surface with the collector solution is kept constant, the development of contact angle takes place in a progressive manner with the increase in collector concentration. At each concentration of xanthate the oil/water/solid contact angles are greater (and can be detected at lower concentrations) than the air/water/solid ones. The maximum values of contact angles are the same, regardless of the time and the concentration, provided these two factors are so adjusted that the maximum can be attained. The differences in the maximum values of the air/water/solid contact angles for various xanthates (60° for Pot. ethyl xanthate, 80° for Pot. amyl xanthate, 87° for Pot. lauryl xanthate) show the influence of the hydrocarbon chain. The maximum of the oil/water/solid contact angles is nearly 180° regardless of the chainlength of xanthate, giving nearly complete spreading of oil even for ethyl xanthate.

This development of the contact angles under the combined effects of the concentration and the time of conditioning is an indication that the density of adsorption (collector coverage) increases progressively until a fully packed monolayer is formed, shown by the maximum contact angle.

When, instead of pure benzene, a drop of M/100 solution of lauryl alcohol in benzene is used, the contact angles developed at equal concentrations of xanthate are higher than those for benzene alone, and the rate of adsorption is greater. This behaviour indicates that a complexing agent, alcohol, participates in increasing the local density of collector coverage; the effect is evident only when the surface is diffusely covered by collector.

An additional effect, viz. the behaviour of a drop of alcohol alone, deposited on the collector sensitized surface, is shown in Fig. 4 for Pot. lauryl xanthate. When the solid surface is diffusely covered by lauryl xanthate molecules, a drop of alcohol develops higher contact angles than a drop of benzene; at higher concentrations of xanthate, when a nearly condensed monolayer is adsorbed on the solid, the maximum contact angle for alcohol alone is only 145°, whereas for benzene it is nearly 180°. This behaviour indicates that with the partly hydrophobic surface, diffusely covered by xanthate molecules, the complexing molecules of alcohol can penetrate the diffuse monolayer; but, once the nearly condensed coverage is attained by collector itself, the penetration of the immobilized xanthate monolayer is prevented and the polarity of alcohol molecules in relation to benzene is demonstrated by the differences in contact angles.

Wettability of solid surfaces sensitized by reagents acting as collectors and frothers

Fig. 6 shows the relationship between concentration and contact angle for some carboxylic soaps and alkyl sulphates, adsorbing on $BaSO_4$ crystal surface. In contrast to xanthates, these compounds show an inhibition in the development of the air/water/solid contact angles for concentrations greater than the critical micelle concentration CMC. The oil / water / solid contact angles are not affected by the CMC; only certain pressure has to be exerted on the oil drop to make it adhere to the surface. Oil can penetrate the bimolecular leaflet adsorbed on the solid (see Fig. 7) while air can neither dissolve nor squeeze away the physically bound second monolayer of the agent. In other respects the contact angles developed by these reagents show similar trends to those developed by xanthates, i.e. progressive increase in magnitude with the increase in concentration and time, higher angles at the oil/water/solid interfaces than at the air/water/solid ones, and similar complexing effect by a long chain alcohol with diffusely arranged collector molecules.

The differences observed in the maximum values of the oil/water/solid contact angles attained with xanthates as compared to those attained with carboxylic acids and alkyl sulphates may be ascribed to the

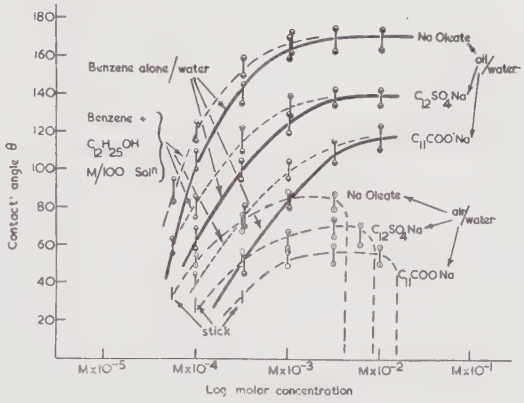


Fig. 6

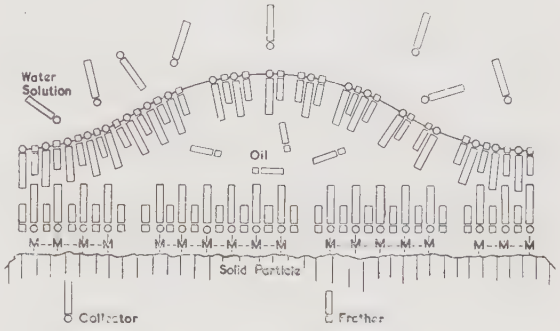


Fig. 7

effects produced by the decomposition products of xanthates. Xanthates in solution are easily and quickly oxidized to oily dixanthogens, of mostly non-polar character. The molecularly dispersed, nascent dixanthogens adhere to the adsorbed xanthate molecules by lyophobic association, changing the balance of forces acting between the hydrocarbon chains without affecting the forces between the polar groups. The hydrophobicity of the surface is thus increased regardless of the chainlength of xanthate employed, and the non-polar oil like benzene can spread even on the ethyl xanthate (C_2) covered surface to the same extent as that exhibited by oleate ($C_{18}^{=}$) covered surface. Owing to the ease of their decomposition, xanthates do not show the effects of CMC even in saturated solutions. Air bubble is capable of adhering to the solid surface adsorbing xanthate from its saturated solution, but it can be easily shown that under these conditions the air is held to the surface by a multilayer film of oil enveloping the bubble; the bubble can easily slide over the solid surface, is not

stationary, or firmly bound as in the threshold xanthate concentration (over oiling effects).

Effect of p_H on ionization of collectors and contact angle

In monolayer adsorption experiments (see Introduction, also Fig. 2 and its discussion) the effect of p_H was related to the formation of an insoluble basic-metal soap film. An additional effect of p_H to be taken into account is that of ionization of the surface active agent itself. Fig. 8 shows the differences in behaviour of carboxylic soaps and alkyl sulphates under variable p_H conditions. Alkyl sulphates are ionized and do not associate until very low p_H is reached (about p_H 2). Carboxylic soaps show a gradual dissociation with the increase of p_H from acid to alkaline regions; at neutral p_H the Ba-soaps are approximately half-dissociated, at highly alkaline p_H — fully dissociated. It is significant that the oil/water/solid contact angle for Na-oleate, Fig. 8, goes through 90° at p_H 7.6, and with the lower chains at only slightly higher p_H. Diagrams (a) and (b), Fig. 9, show how the increase in contact angle is brought about by the increase in density of packing of hydrocarbon chains adsorbed on the solid surface of $BaSO_4$. In neutral p_H solutions only one carboxylic molecule is attached to one Ba atom, whereas in alkaline p_H two fully ionized hydrocarbon chains attach themselves to one Ba atom. Alkyl sulphates, being fully ionized even in slightly acid p_H range (diagram (c), Fig. 9) have throughout the whole range of adsorption two hydrocarbon chains per one Ba atom, and their contact angles are not affected by p_H changes.

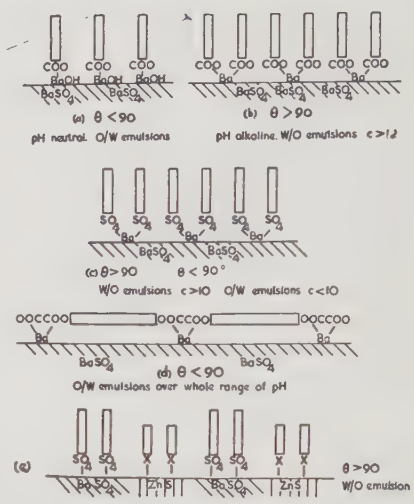


Fig. 9

Effect of the polar and the non-polar groups of amphipathic agents in their adsorption onto solids

Considerable amount of work, carried out by Wark (9) and his associates, led to the conclusion that the magnitude of the contact angle developed at the air/water/solid interfaces depends upon the chainlength of the collector, and is not related to the chemical nature of the solid itself as long as the solid is capable of adsorbing the collector. Results shown in Fig. 10 indicate that for the same solid, $BaSO_4$ crystal, and the same molar concentration of reagents, M/1000, the contact angles developed at the air/water/solid and the oil/water/solid differ considerably. It is obvious that not only the chainlength itself but also the nature of the polar group of the collector determines the magnitude of the contact angles; reference to Figs. 6

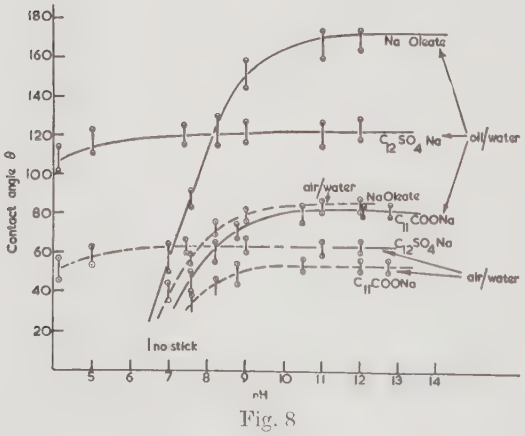


Fig. 8

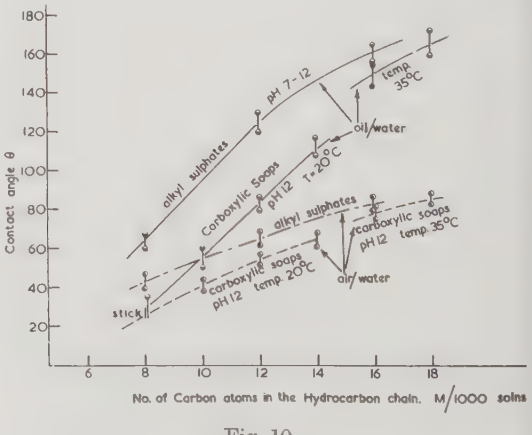


Fig. 10

nd 8 confirms that the differences in contact angles between e.g. $C_{12}H_{25}SO_4^-$ and $C_{11}COO^-$ extend over the whole range of concentrations. For the same chainlength of the non-polar group the contact angles are: alkyl xanthates > alkyl sulphates > carboxylates, even for the same solid, e.g. electropolished Cu surface, which adsorbs all of the above types of reagents.

The various forms of built — up two — dimensional surface crystals of the metal ionic soaps and alkylsulphates etc. will all be different, hence giving different hydrocarbon chain packings reflected in the different contact angles.

Adsorption of di-carboxylic acids and soaps

The di-carboxylic acids give another variable insofar that hydrocarbon chains can be pinned down to the solid surface horizontally instead of the vertical packing, occurring with the fatty acids (see diagram (d), Fig. 9). If only one polar group was adsorbing onto this solid the surface would be hydrophilic, regardless of the length of hydrocarbon chain. The surface packing obtained with dicarboxylic acids and soaps requires that the polar groups be sufficiently far apart to obtain the necessary hydrophobicity for a contact angle to develop. Thus, with azelaate (C_9), Table 5, no contact angle could be observed, whereas with thapsate (C_{16}) the oil/water/solid contact angles are quite large. A suitable balance must exist between the area covered by the horizontal hydrocarbon chains and the area covered by the polar groups of dicarboxylic acids to give a suitable degree of partial wettability for oil and water to stabilize emulsions, and to interact with frothers for flotation (see Table 5).

Application of the control of the contact angle to emulsions stabilized by solid particles

The action of surface active agents and their interfacial complexes in stabilization of oil/water dispersions was elucidated by Schulman and Cockbain (10). Pickering (11) was the first to show that fine solid powders could stabilize oil/water dispersions. Hildebrand (12) suggested that the reason why fine powders are emulsifying agents is that the powder particles are partially wettable by both oil and water — oil would be the continuous phase of emulsion if the powder was wettable by oil, and vice versa.

Very fine precipitates of $BaSO_4$, obtained chemically, and calcined and uncalcined Lithopone (co-precipitated $BaSO_4$ and ZnS) were used for emulsion experiments. For good emulsions it is necessary to have powders of suitable size, at the most 1 μ, preferably less than 0.1 μ. Very poor emulsions were obtained with 10 μ particles. Contact angles examined on the surface of the crystal and emulsions formed by corresponding powders can be compared only when the reactivities of the two surfaces (that of the crystal and that of the powder) towards adsorption of the agents are equivalent. The reactivity of solid surfaces is greatly affected by their state (roughness, porosity), the type and concentration of inorganic ions present in the water phase, p_H, temperature and the time of exposure to the action of gases and/or ions (ageing of surfaces).

Figs. 6, 8, 10 establish the following relationship:

(a) water continuous emulsions, *o/w*, are stabilized by the solid powder at the oil/water interface when the contact angle at

Table 5

Effect of di-carboxylic soaps on $BaSO_4$

Soap M/1000 soln	p_H	Contact angle		Emulsion and Flotation tests
		Air/water	Benzene/water	
Na-azelaate ($Na^+ {}'OOCC_7H_{17}COO' Na^+$)	7—12	no sticking	no sticking	no emulsification effect, no flotation of $BaSO_4$ particles
Na thapsate ($Na^{+\prime} OOC C_{14}H_{28} COO' Na^+$)	7.0	slight sticking	40°—45°	very good flotation of coarse $BaSO_4$ particles
	9.0	good sticking	60°—65°	
	12.0	v. good sticking but impossible to detach a free air bubble	75°—80°	good *o/w* emulsions of $BaSO_4$ ppte/benezene/water, at p_H 12; poor emulsions at low p_H

the oil/water/solid interface is sligthly less than 90° (through the water phase),

(b) oil-continuous emulsions, *w/o*, are formed and stabilized by the solid powder at the oil/water interface when the contact angle is slightly more than 90°.

Strongly hydrophobic or hydrophilic coatings on the surface of the solid particles lead to their removal from the interface and result in their dispersion within the bulk of the oil or water phase. This gives poor emulsifying systems. The phase of the emulsion stabilized by the solid powder coated by the amphipathic agent is usually opposite to that given by the system oil-water-amphipathic agent alone. Therefore, if excess of the amphipathic agent is used (above the concentration required to give a high surface coverage of the particles) the non-adsorbed agent remains in either the water or the oil phase and can profoundly affect the overall emulsion.

Following the results of contact angle determinations, in relation to emulsion, an inversion of the phase continuity of a solid-stabilized emulsion, from an *o/w* into *w/o* type, can be achieved by:

(1) a substitution of a short chain amphipathic agent by a suitably longer chain of the same polar group, at equimolar concentrations; e.g. M/1000 Na-laurate at p_H 12 gives good, stable *o/w* emulsions with benzene and $BaSO_4$; M/1000 Na-myristate gives *w/o* emulsions; also octyl sulphate gives *o/w* emulsions only, whereas dodecyl sulphate gives *w/o*, at M/1000 concentration (see fig. 10).

(2) a substitution of one type of amphipathic agent by another, possessing greater coverage power at the equimolar concentration and at equal chain length; e.g. when M/1000 Na-laurate (*o/w*) is substituted by M/1000 Na-dodecyl sulphate the phase of emulsion changes to *w/o* (see fig. 10).

(3) suitable changes in the concentration of the agent employed and in the area of the solid surface available for coverage. Low concentration or large area of powder employed gives insufficient hydrophobicity to the solid surfaces and results in *o/w* emulsions, regardless of the type of polar group and of the hydrocarbon chain; a suitable increase in the density of adsorbed molecules to give contact angles sligthly larger than 90° will invert the phase of emulsion to *w/o* (see fig. 6).

(4) an increase in p_H from neutral to alkaline when carboxylic soaps of $C > 12$ are employed. Neutral p_H conditions are conveniently obtained by dissolving, e.g. oleic acid in benzene, admixing $BaSO_4$ powder and on addition of water a good *o/w* emulsion is formed. This can be easily inverted to *w/o* type by addition of alkali to achieve the necessary increase in contact angle to values greater than 90° (fig. 8).

Oleic acid, benzene and water, without solid powder, gives rather unstable *w/o* emulsion; addition of alkali or sodium oleate to the system produces an *o/w* emulsion. Again, in contrast to the solid stabilized emulsions, Na-dodecyl sulphate gives excellent *o/w* emulsions, in the absence of $BaSO_4$ powder. The differences noted in the phase continuity of emulsions stabilized by surface active agents alone (in absence of solid particles) and those stabilized by powders coated with surface active agents demonstrate the importance of the orientation of molecules at the various interfaces.

In some cases more than one amphipathic agent is necessary to achieve the required degree of wettability. The coprecipitation of ZnS and $BaSO_4$ gives a particle consisting apparently of a mozaic of $BaSO_4$ patches and ZnS patches, since it is impossible to separate the two compounds by flotation and other techniques, whereas an intimate mixture of separately precipitated $BaSO_4$ and ZnS can be readily separated by a special flotation technique. Consequently, a long chain sulphate would make the $BaSO_4$ patches very hydrophobic, leaving ZnS patches hydrophilic. The overall result is that the coprecipitated powder is only partially wettable by oil in presence of an alkyl sulphate, whereas the $BaSO_4$ precipitate alone is, under the same conditions, completely dispersed into the oil phase. Thus the uncalcined Lithopone stabilizes a water-continuous emulsion (*o/w*) — (see diagram (e), Fig. 9). If now a suitable concentration of xanthate is added (in presence of Na-dodecyl sulphate) this makes also the ZnS patches hydrophobic by selective adsorption and thus, the use of dual agents enables *w/o* emulsions to be formed and stabilized by uncalcined Lithopone.

It is interesting that heated or calcined Lithopone shows no ZnS patches available and no effect is produced by addition of an xanthate to the calcined Lithopone, as is the case with the uncalcined Lithopone,

where xanthate addition made in absence of alkyl sulphate produces an *o/w* emulsion. The surface of the heated, calcined Lithopone appears to be mainly $BaSO_4$, since an alkyl sulphate addition produces an oil-continuous (*w/o*) emulsion (see diagram (c) and (e), Fig. 9).

Mechanism of bubble attachment to collector coated particles in froth flotation

The action of frothers utilized in flotation has, in the past, been accepted as that of froth formation only, brought about by a lowering of the air/water interfacial tension. Substances capable of producing froth are classed (7) according to their relative capacities for production of froth volume and froth stability. Such simplified view of the action of frothers cannot explain many incidental phenomena occurring in flotation practice, e.g. occasional suppression of frothing, selectivity of frothers, effective use of substances which do not froth on their own. Also the mechanism of attachment of a collector-coated particle to a frother-coated bubble could not be postulated and has not been made in the past.*)

The concept of molecular interactions between collector and frother molecules enables one to visualize the process or mechanism involved in dynamic attachment of air bubbles to solid particles. Fig. 11a shows the distribution of collector and frother molecules at interfaces and in bulk solution at optimal flotation conditions, as an air bubble and a particle approach each other. Both at the air/water interface and at the solid/water interface diffuse monolayers of associated and unassociated collector and frother molecules are present, temporarily in equilibrium with molecules in bulk solution. The film at the solid surface differentiates from that at the air/water interface insofar as that the collector molecules are irreversibly adsorbed (under given flotation conditions) and the frother molecules are free to adsorb and desorb. As soon as the air bubble contacts the solid surface, Fig. 11b, the collector-frother molecules of the air/water interface can now penetrate the diffuse monolayer at the solid, and adsorb strongly onto the solid surface, greatly increasing local surface

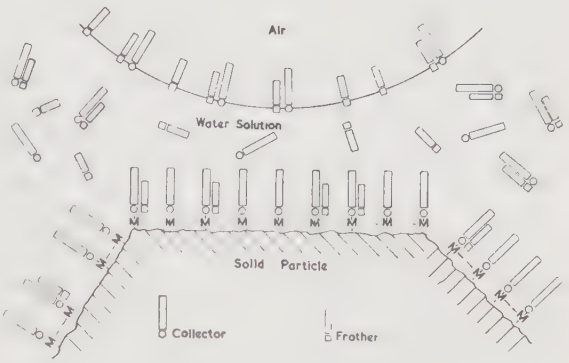


Fig. 11a

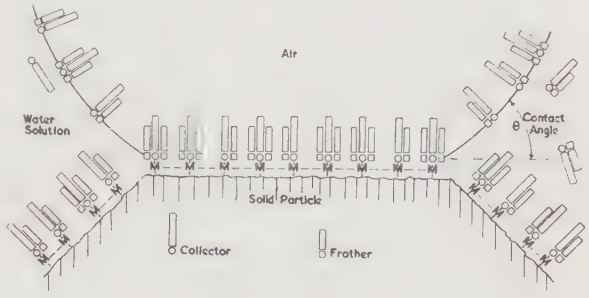


Fig. 11b

concentration and local hydrophobic character of the surface. At the moment of attachment of a particle to an air bubble the mixed monolayer at the air/water interface becomes slightly more condensed and consequently the bubble is stabilized. A well mineralized bubble constitutes a more stable froth system.

If the films at the air/water and the solid/water interfaces, Fig. 11a, are too highly condensed the adherence of the bubble is temporarily prevented, since a stabilized hydrophilic surface of the air bubble is approaching a stabilized hydrophobic surface of the solid, giving initial conditions for the formation of a bimolecular-leaflet micelle (so called armouring of bubbles). These conditions are achieved more readily by strongly associating collector and frother molecules, (e.g. long aliphatic compounds, in absence of steric hindrance) although the concentration of collector may be still far from the critical concentration for micelle formation. It can be readily seen that with a fully condensed monolayer of the collector immobilized on the solid surface, no penetration by the frother molecules can be obtained, in contrast to the case with frother/collector penetration at the air/water interface, where the monolayer mole-

*) Ph. Siedler suggested two mechanisms, see Siedler, Moeller und Reddehase, Kolloid-Z. **60**, 318 (1932) and Siedler, Kolloid-Z. **68**, 89 (1934).

cules are mobile. The impossibility of penetration prevents bubble attachment.

Wark (9) assumed that a nearly complete monolayer of collector is required for bubble adhesion and flotation. Using the radioactive tracer technique, Gaudin et al (13) established that in most cases flotation of a mineral is optimum when only a partial (5—15 %) monolayer of collector coverage is present. Schulman and Smith (2c) found that a gradual completion of collector monolayer leads to suppression of bubble adhesion.

The work on monolayer adsorption (2) demonstrated that the hydrocarbon chains of the monolayer are comparatively widely spaced, with negligible van der Waals forces acting between the chains. Gaudin et al (14) came to a similar conclusion, from theoretical considerations of crystal lattices and areas of collector molecules (derived from molecular models) viz: that a full monolayer of chemisorbed collector ions consists of comparatively isolated hydrocarbon chains attached through polar groups to specific sites of the ionic surface.

Beischer (15) has demonstrated experimentally by the use of radioactive isotopes, that organic ions adsorb primarily on corners and edges of scratches, where the adsorption energy is maximum.

Flotation can be applied successfully to solid particles of sizes ranging from about 300 μ to about 5 μ; emulsions can be stabilized by particles smaller than about 1 μ. Both phenomena are achieved by mechanical properties of interfacial films of surface active agents.

Thus, the work on the surface chemistry of solids indicates that there is a direct correlation between:

(a) monolayer penetration phenomena (molecular associations);

(b) adsorption onto solid surfaces by collector molecules and by frother molecules onto collector sensitized surface;

(c) solidification of monolayers of collector molecules by both basic metal ions and negative polymers (monolayer tanning) (16);

(d) emulsification of oil/water systems stabilized by coated solid particles;

(e) flotation mechanism;

(f) boundary lubrication by mixed films (17).

Summary

The experiments carried out with a variety of pure surface active agents, employed in flotation of ores as either collectors or frothers, show that (a) long chain homologues of alcohols and alkyl sulphates react strongly with xanthates at the air/liquid interface (Langmuir-trough experiments), (b) the molecular interactions between frothers and collectors occur at the solid/liquid interface — if the solid is suitably coated by collector molecules (frother adsorption tests), (c) the effects of molecular associations collector-frother are evident in frothing and flotation results. The measurements of air/water/solid and oil/water/solid contact angles (carried out under variable conditions as regards concentration of the surface active agents, p_H, time of conditioning and presence of complexing agents in the oil phase) reveal the importance of the density of collector-coverage. The results have been applied to the stability and to the inversion of phase-continuity of oil/water emulsions stabilized by solid powders.

A mechanism for attachment of suitably collector-coated particles to an air bubble is postulated.

Zusammenfassung

Versuche, die mit den verschiedensten rein oberflächenaktiven Agenzien ausgeführt wurden, die bei Flotation von Erzen entweder als Sammler oder Schäumer angewendet werden, zeigen, daß

a) langkettige Homologe von Alkoholen und Alkylsulfaten stark mit Xanthaten an der Luft-Flüssigkeitsoberfläche reagieren (Langmuir-Trog-Experimente),

b) die molekularen Wechselwirkungen zwischen Schäumer und Sammler an der Oberfläche fest-flüssig auftreten, wenn die feste Phase entsprechend mit Sammlermolekülen bedeckt ist (Schäumer-Adsorptionsteste),

c) Effekte molekularer Assoziation zwischen Sammler und Schäumer offenbar in Schäumungs- und Flotationsergebnissen eine Rolle spielen.

Die Messung von Luft-Wasser-Festkörper- und Öl-Wasser-Festkörper-Benetzungswinkeln, ausgeführt unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich Konzentration der oberflächenaktiven Substanz, p_H, Konditionierungszeit und Gegenwart von anderen Agenzien in der Ölphase, zeigen die Wichtigkeit der Bedeckungsdichte mit Sammler. Die Ergebnisse wurden auf die Stabilität und Phasenumkehr von Öl-Wasser-Emulsionen, die mit festen Pulvern stabilisiert waren, angewendet.

Ein Mechanismus für das Anhängen geeigneter sammlerbedeckter Teilchen an eine Luftblase wird beschrieben.

References

1. (a) Schulman J. H. and A. H. Hughes, J. Biochem. **29**, 1236, 1243 (1935); (b) J. H. Schulman and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. **B 122**, 29 (1937); (c) Nature, **144**, 100 (1939); (d) J. Marsden and J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **34**, 748 (1938); (e) J. H. Schulman and E. Stenhagen, Proc. Roy. Soc. **B 126**, (1938); (f) E. G. Cockbain and J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **35**, 1 (1939); (g) R.

Matalon and J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc., 43, 479 (1947); (h) E. D. Goddard and J. H. Schulman, J. Colloid Sci. 8, 309 (1953).

2. (a) Wolstenholme, G. A. and J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **46**, 475 (1950); **47**, 788 (1951); (b) J. G. N. Thomas, Ph. D., Thesis (1953); (c) J. H. Schulman and T. D. Smith, Kolloid-Z. **126**, 20 (1952).

3. (a) Hartley, G. S. and D. F. Runnicles, Proc. Roy. Soc. **A 168**, 420 (1938); (b) S. R. Epton, Trans. Faraday Soc. **44**, 226 (1948).

4) Snell F. D. and C. T. Snell, Colourimetric Methods of Analysis (1937).

5) Cuming, B. D. and J. H. Schulman, unpublished results.

6) Leja, J. and J. H. Schulman, AIME Min. Eng. **1954**, 221.

7) Shiou-Chuan Sun, AIME Min. Eng. **1952**, 65.

8) Schulman, J. H. and T. Teorell, Trans. Faraday Soc. **34**, 1337 (1938).

9) Wark, I. W., Principles of Flotation, Austral. Inst. Min. Met. (1938).

10. (a) Schulman, J. H. and E. G. Cockbain, Trans. Faraday Soc. **36**, 651, 661 (1940); b) Cockbain, E. G. and J. H. Schulman, ibid. **35**, 716 (1939).

11) Pickering, S. U., J. Chem. Soc. **1907**, 2001.

12) Finkle, P., H. D. Draper and J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. **1923**, 2780.

13. (a) Gaudin, A. M. and C. S. Chang, AIME Min. Eng. **1952**, 193; (b) A. M. Gaudin and W. D. Charles, AIME Min. Eng. **1953**, 195; (c) A. M. Gaudin and F. W. Bleocher, AIME Min. Eng. **1950**, 499.

14. (a) Gaudin, A. M. and A. Rizo Patron, AIME **153**, 462 (1943); (b) A. M. Gaudin, Eng. Min. J. **146**, 91 (1945); (c) A. M. Gaudin and G. S. Preller, AIME, T. P. 2002 (1946); (d) A. M. Gaudin and S. C. Sun, AIME, T. P. 2005 (1946).

15) Beischer, D. E., J. Phys. Chem. **57**, 137 (1953).

16) Schulman, J. H. and M. Z. Dogan, Trans. Faraday Soc. **1953**.

17) Waterhouse, R. B. and J. H. Schulman, to be published.

Diskussion

J. J. W. Verwey (Eindhoven): Der Vortragende hat gar nicht über die elektrochemischen Doppelschichten an den Grenzflächen gesprochen. Ich möchte fragen, ob er der Meinung ist, daß diese Doppelschichten keine wesentliche Rolle spielen in den von ihm erörterten Erscheinungen.

W. Feitknecht (Bern): Es wird erwähnt, daß das p_H-Gebiet etwa 6—8 in dem langkettige Sulfationen unter Bildung basischen Salzes übereinstimmt mit dem p_H-Intervall in dem auch andere basische Kupfersalze beständig sind.

Sind die basischen Kupfersalze dieser langkettigen Sulfosäuren in Substanz hergestellt worden?

G. Sachs (Leverkusen): Verwey hat die Frage der Ausbildung von Doppelschichten angeschnitten, und zwar bei Zusatz von Netzmitteln. Ich möchte hier auf unseren Vortrag hinweisen (H. Brintzinger, R. Haug und G. Sachs — vorgetragen von letzterem am 18. 9. vor der Fachgruppe Körperfarben und Anstrichstoffe). Wir haben im Forsch. Institut für Pigmente und Lacke, Stuttgart, Untersuchungen über den Einfluß von Netz- bzw. Dispersionsmitteln auf die Ladung bzw. die Stabilisierung auf Pigmente in Lösungsmittelsystemen durchgeführt. Als Beispiel seien anionaktive Netzmittel angeführt (z. B. Basopal, Nekale). Man muß sich folgendes Bild machen: Im unpolaren Lösungsmittel, z. B. Toluol flockt das Pigment. Bei Zugabe von Netzmittel adsorbiert dasPigment dieses, der hydrophobe (negative) Teil zeigt in das Lösungsmittel, der hydrophile Teile ist auf das Pigment gerichtet. Hier tritt aber in dem Wasserfilm des Teilchens eine Dissoziation ein. Die Na-Ionen lagern sich an das Teilchen an und laden es positiv auf. Es entsteht eine Doppelschicht, die die Stabilisierung des Pigmentes in dem System zur Folge hat. — Für die Ausbildung der Doppelschicht ist die Anwesenheit von ihnen erforderlich. Angeführt seien hier die verhältnismäßig stabilen Systeme: Organ. Pigmente — unpolare Lösungsmittel. Hier ist ein Überschuß von Ca und anderen Ionen vorhanden, der die Stabilisierung zur Folge hat.

K. R. Lurie (Paris): At a p_H of 10 there was no uptake of copper powder. If you vary the contact material, that is to say the surfaces, will there be a variation of the p_H too, and how much does it vary?

Schlußwort: Schulman.

Ad Verwey:

Comparatively little is known, as yet, about the actual structure of the electrical double layer. Although the sign and the magnitude of the electrochemical and the electrokinetic (zeta) potential can be readily determined, the distribution and the spatial arrangement of the potential-determining ions in the layer are not known. Reliable experimental data are scarce, especially for multicomponent systems, where the nature of the ions preferentially adsorbed in the double layer cannot be always accurately determined.

In the adsorption of surface active agents the sign and the magnitude of the potential of the electrical double layer, although important, are by no means decisive. The nature and the local concentration of the ions in the layer often play the predominant role. It appears that additional conditions of stereochemistry must be fulfilled. The conditions involve the following components: (a) the inorganic ions in the electrical double layer, (b) the polar groups, and (c) the nonpolar, hydrophobic, groups of the surface active agents. This influence of stereochemistry is apparent from the results on monolayer adsorption (see Schulman et al. ref. (2); also A. M. Gaudin and S. C. Sun (18); and A. S. Buchanan and E. Heymann (19)). Thus, for example, Gaudin and Sun (18) obtained the following values of zeta potential at

p_d[7]: galena (PbS): —20mv; sphalerite (ZnS): —17mv; pyrite (FeS_2): —14mv. It is well known that galena, in spite of its negative potential, strongly adsorbs xanthate ions, and consequently an excellent flotation of its particles is possible; pyrite also adsorbs xanthate and floats quite well; sphalerite, however, does not adsorb xanthate ions, despite the fact that its potential is intermediate between those of galena and pyrite. However, when the surface of sphalerite is sensitized by Cu^{++} ions, a strong adsorption of xanthate ensues, thus showing the effects of the specificity of the nature of ions present at the interface.

Moreover, as shown by Gaudin and Sun (18), a change of p_H from 7 to 12 lowers the zeta potential of all the above mentioned solid particles only slightly, — their tendencies to adsorb xanthates are, however, greatly affected by variations of p_H (see I. W. Wark ref. (9).

References

18) A. M. Gaudin and C. S. Sun, Correlation between mineral behaviour in cataphoresis and in flotation, Trans AIME, **169,** 347 (1946).
19) A. S. Buchanan and E. Heymann, Proc. Roy. Soc. **145A,** 150 (1948); J. Coll. Science, **4,** 137, 151, 157 (1949).

Ad Feitknecht:

As far as it is known to the authors the basic salts of the long chain sulphates of copper have not been prepared in bulk.

Ad Sachs:

It is necessary to differentiate between two limiting types of solid/liquid interfaces: (a) the solids of predominantly polar character adsorb the polar-nonpolar surface active agents through the polar groups, which are directed towards the solid, and the nonpolar groups towards the liquid; and (b) solids of predominantly nonpolar character where the adsorbing molecules of the surface active agents orientate themselves in the reverse way, i. e. the nonpolar groups are attracted by the solid while the polar groups are arranged outwards. Such differentiation enables better understanding of the role of ions and nonpolar solvents.

Ad Lurie:

This is a very broad question which cannot be answered in general terms. All depends on the particular system under consideration, viz. the solid, the ions insolution, and the surface active agent. With some solids and specific surface active agents even a slight variation in the structure of the solid itself or in the composition of its electrical double layer will affect adsorption profoundly without corresponding variations in p_H. On the other hand, in many cases adsorption of agents will not be affected by a substitution of an entirely different solid, and within large limits of p_H variations. For particular system see refs. (2), (9), (13) and (14) of the paper.

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung

Neue Methoden zur Untersuchung monomolekularer Filme

Von S. Heller

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Dezember 1953)

Die Untersuchung organischer Verbindungen an Phasengrenzen hat ständig an Bedeutung gewonnen. Zur Klärung biochemischer Fragen sind von besonderem Interesse Messungen an monomolekularen Filmen, die nach bekannten Methoden auf Wasser gespreitet werden. Da derartige Messungen im allgemeinen zeitraubend sind, befaßten wir uns mit der Entwicklung schnell arbeitender und bequem anwendbarer Methoden, die eine fortlaufende Messung und Registrierung der die Eigenschaften monomolekularer Filme kennzeichnenden Größen erlauben.

Zur Schubmessung verwenden wir ein Gerät, das von uns (1) bereits beschrieben ist und, wie Abb. 1 zeigt, aus einer an Biegegelenken B_1 und B_2 pendelnd aufgehängten Barriere R mit zwei seitlich angebrachten und als Abdichtung wirkenden gewellten Metallfolien D_1 und D_2 besteht. Beim Zusammenschieben des monomolekularen Films wird die Barriere und der mit dieser verbundene Spiegel Sp ausgelenkt. Über den Spiegel wird das Bild einer Einfadenlampe L der Auslenkung entsprechend auf das Photoelement P geworfen. Die photoelektrischen Ströme werden einem Registriergalvanometer zugeleitet. Durch Regelung der Helligkeit der Einfadenlampe läßt sich die Empfindlichkeit der Anordnung leicht umschalten und bewegt sich bei unseren Messungen zwischen 0,1 und 60 Dyn/cm. Durch Verwendung eines

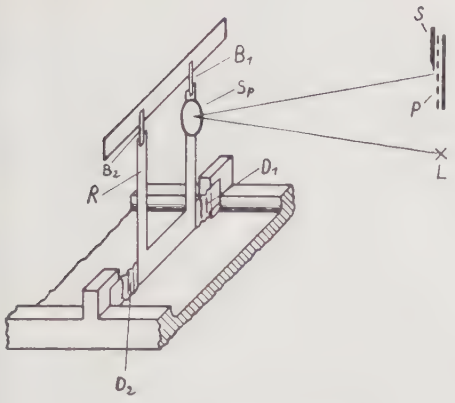


Abb. 1. Barrierensystem

Galvanometerverstärkers vor dem Registriergalvanometer kann die Empfindlichkeit auf das 150fache erhöht werden.

Um das umständliche und nicht unbedingt einwandfreie Präparieren des Trograndes vor jeder Messung zu vermeiden und den Meßvorgang weiter zu beschleunigen, wurde das in Abb. 2 schematisch dargestellte Gerät entwickelt. T stellt einen in der Aufsicht gezeichneten, mit Wasser gefüllten Plexiglastrog dar. Auf die Wasseroberfläche wird von oben der einen rechteckigen Teil der Wasseroberfläche abgrenzende, aus einem dünnen Metallband bestehende Rahmen R herabgesenkt. Der Rahmen kann durch eine hydraulische Schiebevorrichtung in der gestrichelten Weise in sich zusammengeschoben werden, wodurch eine proportionale Flächenverkleinerung der abgegrenzten Oberfläche eintritt. Ein innerhalb des Rahmens gespreiteter Film übt eine Schubkraft auf den Teil B des Rahmens aus, der in der bereits beschriebenen Weise als Schubmesser mit Registrierung ausgebildet ist. Mit dieser Methode ist eine Aufnahme der F/A-Kurve in wenigen Sekunden möglich. Abb. 3 zeigt eine Zusammenstellung dreier F/A-Diagramme von Palmitinsäure. Kurve 1 ist von Hand intermittierend innerhalb von 10 min, Kurve 2 mit Synchronmotor fortlaufend innerhalb von 3 min. und Kurve 3 mit der zuletzt beschriebenen Schnellmethode innerhalb von 5 sec. aufgenommen worden. Es ist bemerkenswert, daß bei der Schnellmethode trotz der starken Flächendeformation der monomolekularen Schicht das F/A-Diagramm in allen Einzelheiten richtig wiedergegeben wird, und daß darüber hinaus kurz vor dem stark überhöhten Kollaps noch eine Verteilung der F/A-Kurve eintritt.

Bereits veröffentlicht ist von uns (2) eine Methode zur fortlaufenden Registrierung der Änderung des Grenzflächenpotentials. Abb. 4 soll den Meßvorgang erläutern. Über dem mit Wasser gefüllten Trog T ist eine Sonde S angebracht und über den Widerstand R_g und die Potentiometeranordnung P mit dem Trog leitend verbunden. Ein unter der Sonde sich ausbildendes Grenzflächenpotential bewirkt bei Änderung seiner Größe einen dielektrischen Verschiebungsstrom durch den aus Wasseroberfläche und Sonde gebildeten Kondensator und somit am Widerstand R_g einen Spannungsabfall, der durch den Verstärker V verstärkt und registriert wird. Durch

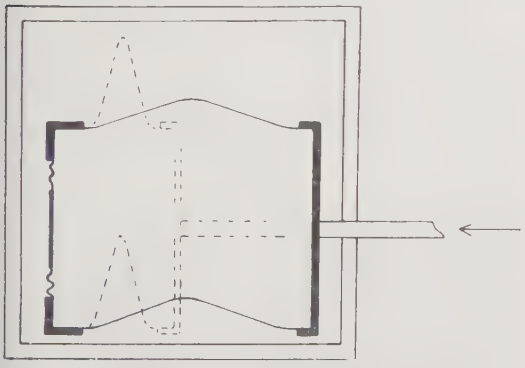


Abb. 2. Schubsystem für schnellste Kompressionen

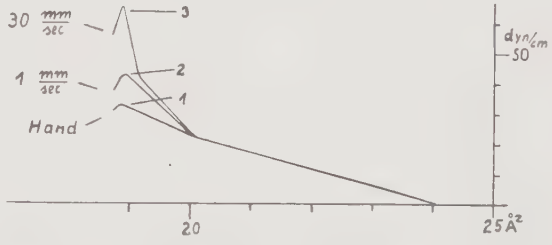


Abb. 3. F/A Diagramme von Palmitinsäure mit verschiedenen Geschwindigkeiten

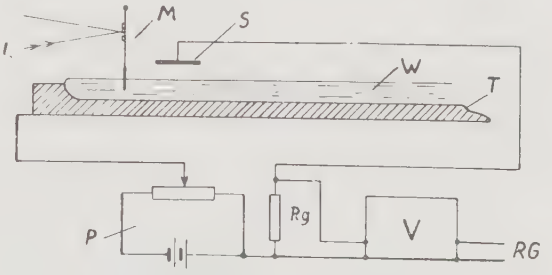


Abb. 4. Zur Registrierung des Grenzflächenpotentials (indirekte Methode)

passende Potentiometereinstellung wird der Raum zwischen Wasseroberfläche und Sonde feldfrei gemacht, um Störungen durch Wasserwellen auszuschalten. Die Abb. 5 gibt den Kurvenverlauf der Änderung des Grenzflächenpotentials sowie die F/A-Kurve in Abhängigkeit von der Packungsdichte wieder. Die gestrichelt gezeichnete Kurve stellt das Integral der Änderung und somit das Grenzflächenpotential selbst dar. Bei der Zuordnung der Werte ist zu beachten, daß der Vorgang an der Grenzfläche bis zum Erreichen des Dichtpunktes (Anstieg der F/A-Kurve) gleichsam in einem Zusammenfegen bereits kondensierter kleiner Bezirke besteht, wobei diese Bezirke im Gleichgewicht mit der expansiven Phase stehen. Vor dem schiebenden Barren wächst somit eine zusammenhängende, bereits ein einheitliches Potential zeigende Schicht an, deren Front

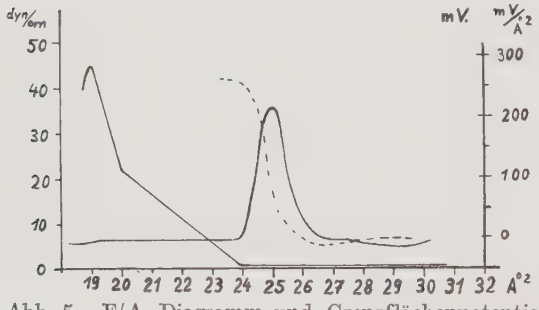


Abb. 5. F/A-Diagramm und Grenzflächenpotential-Registrierung (indirekt)

unter der Meßsonde hindurch läuft und während der Durchlaufzeit den Verschiebungsstrom hervorruft. Hat die Front den Schubmesser erreicht, so tritt eine weitere Änderung des Grenzflächenpotentials ein, die aber im Gegensatz zum ersten Meßabschnitt nicht auf einer translatorischen Bewegung einer dielektrischen Doppelschicht beruht, sondern auf einer Änderung der Packungsdichte der Ladungen bei evtl. gleichzeitiger Änderung der Bindungsmomente der Schicht zur Unterlage. Aus der gegebenen Darstellung wird auch ersichtlich, daß vor Erreichen des Dichtpunktes die Änderungskurve in ihrer Breite von der Breite der Sonde und in ihrer Lage zur F/A-Kurve von der Lage der Sonde zum Schubmesser abhängt.

Zur direkten Messung und Registrierung des Grenzflächenpotentials benutzen wir die in Abb. 6 skizzierte Methode (3). Über der Wasseroberfläche ist eine Poloniumsonde angebracht, so daß der lufterfüllte Zwischenraum konstant ionisiert wird. Durch eine Potentiometeranordnung P kann eine Saugspannung angelegt werden und der Ionenstrom durch Spannungsabfall am Widerstand R_g nach Verstärkung registriert werden. Ein sich ausbildendes Grenzflächenpotential wirkt als zusätzliche positive oder negative Saugspannung, die fortlaufend registriert werden kann. Eine Eicheinrichtung E erlaubt eine absolute Auswertung. Abb. 7 zeigt eine Registrierung des Grenzflächenpotentials von Palmitinsäure. Auch hier gilt in Bezug auf Größe und Lage der Sonde das zuvor Gesagte. Bei Verwendung einer idealen Sonde, also einer Sonde von ganz geringer Breite und in unmittelbarer Nähe des Schubmessers, würde sich der gestrichelt gezeichnete Kurvenverlauf ergeben.

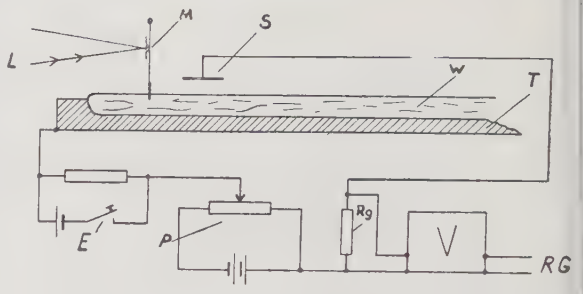


Abb. 6. Grenzflächenpotential-Registrierung (direkte Methode)

Die Bestimmung der durch monomolekulare Filme verdampfenden Wassermenge ist mehrfach vorgenommen worden. Jedoch fehlt eine Methode, die eine schnelle und kontinuierliche Registrierung der Wasserabgabe einer mit einem monomolekularen Film bedeckten Wasseroberfläche gleichzeitig mit der F/A-Kurve vorzunehmen gestattet. Wir haben eine Methode entwickelt, die sich für unsere Vergleichsmessungen bewährt hat und an Hand der Abb. 8 er-

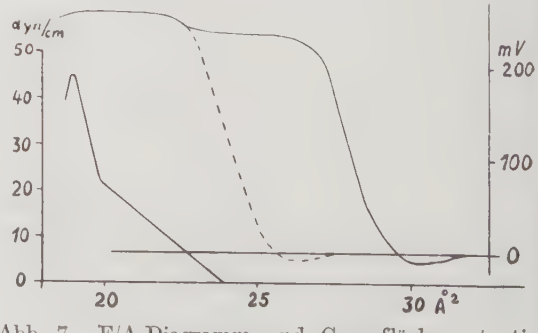


Abb. 7. F/A-Diagramm und Grenzflächenpotential-Registrierung (direkt)

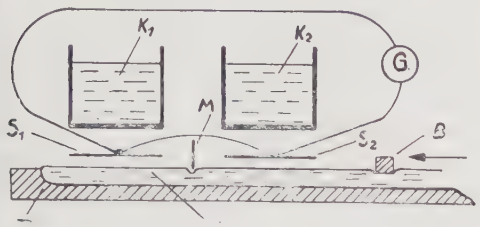


Abb. 8. Anordnung zur Registrierung der Wasserdurchlässigkeit von Monofilmen

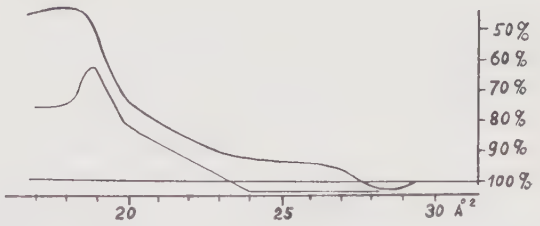


Abb. 9. Beispiel einer Durchlässigkeitsregistrierung

läutert werden möge. Vor und hinter dem Meßorgan M ist dicht über der Wasseroberfläche je eine aus einer Metallfolie bestehende Sonde S_1 und S_2 angeordnet, deren Temperaturdifferenz durch gegeneinandergeschaltete, auf die Folien aufgeschweißte Thermoelemente mit dem Galvanometer G registriert werden. Durch Eis-Wassergemisch in den Kammern K_1 und K_2 werden die Sonden gekühlt, so daß sich von der Wasseroberfläche über die Sonde zu den Kammerböden ein Wärmestrom einstellt, der sich im unteren Teil aus Verdampfungswärme-Kondensationswärme und Wärmeleitung zusammensetzt und im oberen Teil nur durch die Wärmeleitung bestimmt wird. Die Sonden nehmen daher eine Temperatur an, die durch die Oberflächentemperatur des Wassers und die sekundliche Wasserverdampfung bestimmt wird. Infolge der Differentialanordnung der Sonden gibt die ständig erfolgende kleine Temperaturerniedrigung der Wasseroberfläche durch Kühlung und Verdampfung keinen Effekt. Wird jedoch durch Schieben des Barren B unter der Sonde S_2 ein die Wasserverdampfung vermindernder monomolekularer Film aufgebaut, so ist das Gleichgewicht gestört, und es gelangt eine Temperaturdifferenz zur Aufzeichnung. Der Effekt bei vollständiger Abdeckung kann durch eine auf dem Wasser schwimmende, unter die Sonde geschobene Metallfolie erzeugt und gemessen werden. Dieser maximale Effekt A_m muß für die in Betracht kommenden Wasser-Temperaturen bestimmt werden und dient zur Berechnung. Ist A der jeweilige Meßwert, so ist die relative Verdampfungsgeschwindigkeit

$$G = 100 \cdot (1 - A/A_m)$$

in Prozenten, wenn die Verdampfung von der freien Oberfläche zu 100% angesetzt wird. Abb. 9 zeigt die Durchlässigkeitskurve und F/A-Kurve von Palmitinsäure. Bemerkenswert ist eine scheinbare Vergrößerung der Verdampfung auf 102% kurz vor dem Dichtpunkt, was sich evtl. durch die Annahme einer strukturellen Änderung der Wasseroberfläche erklären läßt. Zeitlich fällt dieser Abschnitt mit der bereits beschriebenen Durchwanderung der Front unter der Sonde zusammen. Berücksichtigt man die einer Zeitkonstante von 6,4 sec. entsprechende Anzeigeträgheit der Sonden, so scheint im vorliegenden Fall die abdeckende Wirkung des Films der Schubkurve parallel zu gehen. Als minimale Durchlässigkeit liest man etwa 46% bei Erreichen des Kollaps ab. Werden die Kammern mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt, so daß keine Kondensation an den Sonden eintreten kann, wird die Methode zur fortlaufenden Registrierung der Temperatur der Wasseroberfläche geeignet. Durch Erhöhung der Meßgenauigkeit mit Hilfe eines Galvanometerverstärkers können Temperaturänderungen der Wasseroberfläche von 0,001 Grad C erfaßt werden. Die Kurve b zeigt eine Registrierung der Temperatureffekte an der Wasseroberfläche bei Spreitung von Palmitin-

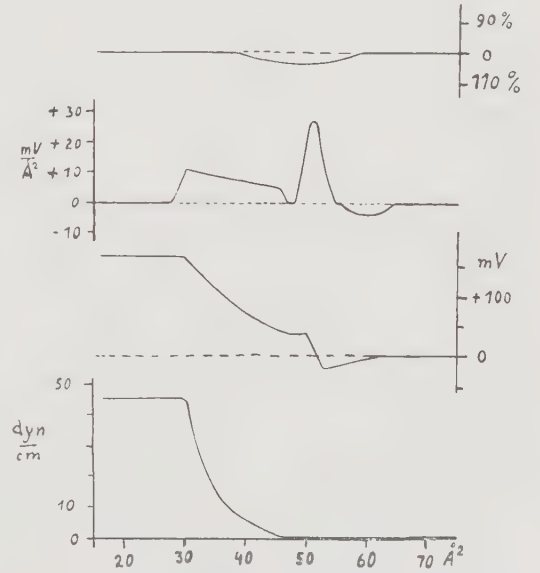


Abb. 10. Schubkurve, Grenzflächenpotential-, Grenzflächenpotentialänderungs- und Wasserdurchlässigkeitskurve für 10-Methylstearinsäure

säure. In Übereinstimmung mit der Kühlsondenmessung wird, beginnend bei etwa 30 Å², der Effekt einer vermehrten Verdampfung durch Abkühlung der Wasseroberfläche und somit der Sonde angezeigt.

Abb. 10 gibt eine Zusammenstellung von Schubkurve, Grenzflächenpotential, Grenzflächenpotentialänderung und Wasserdurchlässigkeit der 10-Methylstearinsäure. Die sich unter die Sonde schiebende Front hat einen negativen Vorläufer des Grenzflächenpotentials, auf den ein Anstieg auf 34 mV erfolgt. Hat die Front den Schubmesser erreicht, so steigt gleichzeitig an der ganzen Oberfläche das Grenzflächenpotential auf einen Wert von 162 mV, was nur zu einem kleinen Teil auf Erhöhung der Packungsdichte der elektrischen Ladungen zurückzuführen ist. Obwohl die Schubkurve 45 dyn/cm erreicht, verändert sich, entgegen dem Verhalten der Palmitinsäure die Wasserdurchlässigkeit überhaupt nicht. Es macht sich lediglich während des negativen Vorläufers des Grenzflächenpotentials eine scheinbare Erhöhung der Wasserdurchlässigkeit auf 105 % bemerkbar.

Schrifttum

1) Heller, S., A. M. Fretzdorff und G. Weitzel Hoppe-Seyler **288**, 32 (1951).
2) Heller, S., A. M. Fretzdorff und G. Weitzel Hoppe-Seyler **289**, 288 (1952).
3) Eine der unseren sehr ähnliche Methode wurde bereits von Dervichian beschrieben. Ann. Physique 8, 391 (1937).

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V., Biochemische Abteilung, Göttingen

Zusammenhänge zwischen Filmeigenschaften, chemischer Struktur und biologischem Verhalten langkettiger Verbindungen

Von G. Weitzel

(Eingegangen am 1. Dezember 1953)

Mit Meßmethoden, die gegenüber den bisher benutzten wesentlich verfeinert, zum Teil vollkommen neu sind, untersuchten wir monomolekulare Filme langkettiger Verbindungen. Insbesondere prüften wir die speziellen Filmeigenschaften verzweigter Ketten und verglichen diese mit geradkettigen Verbindungen. Für diese Untersuchungen synthetisierten wir zahlreiche, zum größten Teil bisher nicht bekannte verzweigtkettige Fettsäuren und Alkohole in reinster Form, wobei wir besonderen Wert auf die Gewinnung kompletter homologer oder analoger Reihen legten. Z. B. untersuchten wir die monomolekularen Filme der 12 α-Alkylstearinsäuren von α-Methyl- bis α-n-Dodecylstearinsäure, sämtlicher 14 Monomethylpalmitinsäuren von 2-Methyl- bis 15-Methylpalmitinsäure, sämtlicher Monomethylstearinsäuren von 2-Methyl- bis 17-Methylstearinsäure usw. Der Vorteil der Untersuchung derartiger kompletter Serien besteht darin, daß sich von Glied zu Glied der Reihe stets nur eine strukturelle Eigenschaft ändert, z. B. die Kohlenstoffzahl der Seitenkette oder die Stellung der Methylverzweigung, so daß alle Änderungen im Filmverhalten jeweils nur einer bekannten Strukturänderung zuzuschreiben sind. Die dadurch gewonnenen feineren Einblicke in das Grenzflächenverhalten verzweigtkettiger Verbindungen ließen aufschlußreiche Parallelen zum biologischen Verhalten der gleichen Substanzen erkennen.

Am Beispiel des Fettsäurepaares Palmitinsäure-Phytansäure kann man die charakteristischen Unterschiede im Filmverhalten normaler und verzweigtkettiger Verbindungen diskutieren: der zum Kollaps des Palmitinsäurefilms erforderliche Schub sowie das Grenzflächenpotential sind etwa doppelt so hoch wie bei Phytansäure, während der Flächenbedarf des Phytansäuremoleküls etwa doppelt so groß wie bei Palmitinsäure ist, wenn man beide Verbindungen unter genau den gleichen Bedingungen untersucht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Palmitinsäure auf Wasseroberfläche bei 20° einen kondensierten, Phytansäure einen flüssigen Film liefert.

Vergleicht man die vierfach methylierte Phytansäure mit einfach methylierten Palmitinsäuren, so ist die Querschnittsfläche pro Molekül bei Phytansäure zwar größer, jedoch nimmt der Flächenbedarf von einer

einfach methylierten zu einer vierfach methylierten Verbindung nicht linear, sondern in viel geringerem Maße zu. Dies läßt sich durch die annähernd oder ganz vertikale Stellung der Fettsäuremolekeln auf der Wasseroberfläche erklären.

Zieht man die hier am Beispiel der Phytansäure demonstrierten, aber auch sonst bei verzweigten Säuren zu findenden besonderen Filmeigenschaften verzweigter Ketten zur Deutung ihres Vorkommens in der belebten Natur heran, so ist zunächst darauf hinzuweisen, daß für den Stoffwechsel der lebenden Zelle, besonders beim höheren Tier, nur eng begrenzte Temperaturbereiche in Frage kommen. Es ist daher für die Biologie uninteressant, ob z.B. eine bei 20° harte und starre Filme bildende Substanz bei 100 flüssige oder gasförmige Filme bilden würde, oder ob eine bei 20° flüssige, verzweigte Säure mit hohem Flächenbedarf bei — 50° kondensierte Filme mit geringem Flächenbedarf pro Molekel aufweisen würde. Daher ist für die Ermittlung von Parallelen zwischen Filmverhalten und biologischen Eigenschaften nur der Vergleich verschiedener Substanzen bei gleichbleibender, biologischen Verhältnissen etwa entsprechender Temperatur sinnvoll.

Auf Grund von Filmmessungen ergeben sich z.B. folgende Deutungsmöglichkeiten für das Vorkommen verzweigtkettiger Fettsäuren in der Natur: Die in Tuberkelbazillen und anderen säurefesten Bakterien vorhandenen verzweigtkettigen Fettsäuren haben vermutlich die Aufgabe, die hohen Kohäsionskräfte der bakteriellen Wachsfettsäuren zu senken und dadurch als „Weichmacher" zu wirken. Ebenso dürften die von uns im Bürzeldrüsensekret von Gänsen und Enten aufgefundenen verzweigten Säuren wirken, welche die hohen Gitterkräfte des in diesem Sekret reichlich enthaltenen Octadecylalkohols herabsetzen und dadurch dem Sekret eine flüssig-viskose Konsistenz verleihen.

Die an monomolekularen Filmen verzweigter Ketten erhaltenen Ergebnisse kann man auch für Vergleiche mit Naturstoffen heranziehen, welche Isopren als Bauprinzip besitzen. Dabei ist es gleichgültig, ob Säuren, Alkohole oder langkettige Verbindungen mit anderen polaren Endgruppen vorliegen, da das Verhalten im monomolekularen Film überwiegend von der Struktur der Kohlenwasserstoffkette, weniger von der hydrophilen Kopfgruppe bestimmt wird. Dies zeigt sich bereits an der Ähnlichkeit der Filme von Palmitinsäure und Hexadekanol oder von Phytansäure und Phytol, wobei die α-β-ständige Doppelbindung des Phytols die Filmeigenschaften kaum beeinflußt.

Bei den von uns untersuchten Karotinoiden, in der Hauptsache Verbindungen der Vitamin-A-Gruppe, ergaben sich interessante Vergleichsmöglichkeiten durch Filmmessungen von Vitamin-A-Alkohol und Perhydro-Vitamin A. Denn beide Verbindungen unterscheiden sich in ihrer chemischen Konstitution lediglich dadurch, daß dem Perhydro-Vitamin die fünf konjugierten Doppelbindungen des Vitamin-A-Alkohols fehlen. Man konnte daher aus einem Vergleich beider Substanzen Aufschlüsse über spezielle Filmeigenschaften konjugierter Doppelbindungen erwarten.

Auf Wasser von 20° kollabiert der Film des Vitamins A bei einem wesentlich geringeren Flächenwert/Molekel (26 Å²) als sein Hydrierungsprodukt (39 Å²). Auch die beim Zusammenbruch des Films gemessenen Dynwerte unterscheiden sich erheblich: rd. 30 Dyn bei Vitamin A, rd. 22 Dyn bei der Perhydro-Verbindung. Das Grenzflächenpotential erreicht bei Vitamin A den über dreifachen Wert (460 mV) des Perhydro-Vitamins (137 mV). Alle diese Unterschiede können nur durch das Vorhandensein des Pentaënsystems im Vitamin A hervorgerufen sein. Die konjugierten Doppelbindungen begünstigen offenbar eine dichte Packung des Films und stabilisieren ihn, so daß für den Kollaps höhere Schubkräfte erforderlich sind. Das Verhalten des Vitamins A im monomolekularen Film stimmt überein mit physiologisch-chemischen Anschauungen: danach ist Vitamin A besonders geeignet zur dichten Besetzung passender Zellgrenzflächen.

Die Oberflächen lebender Organismen sowohl im Pflanzen- wie im Tierreich sind vielfach durch Fettfilme abgedeckt. Hier prüften wir die Frage, inwieweit die Wasserdampf-Durchlässigkeit solcher Filme durch Kettenlänge, Art der polaren Endgruppe, Aggregatzustand und Ordnung des Films beeinflußt wird. Es ergab sich für Triglyceride und freie Fettsäuren, daß die Hemmung der Wasserverdampfung durch den Film hindurch konform geht mit wachsender Kohlenstoffzahl. Die Kettenlängen C_8 und C_{10} beeinträchtigen die Wasserverdampfung noch nicht, bei C_{12} beginnt die Abdeckung durch den Film meßbar zu wer-

den, von C_{14} bis C_{18} nimmt die Hemmung der Wasserverdampfung laufend zu. Verzweigtkettige Fettsäuren mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen behindern dagegen die Wasserverdampfung durch den Film hindurch nicht, vermutlich deshalb, weil die sperrigen verzweigten Ketten den Wassermolekeln ungehinderten Durchtritt erlauben.

Die Fettfilme auf den Oberflächen von Pflanzen und Tieren enthalten langkettige Verbindungen, dabei als besondere Komponente wechselnde Mengen von Wachsalkoholen und deren Estern. Die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Filmen derartiger Wachsalkohole und Wachsester ergab bezüglich der Abhängigkeit des Effektes von der Kettenlänge grundsätzlich das gleiche Bild wie bei Fettsäuren und Triglyceriden (s. o.). Daß trotzdem Unterschiede im Filmverhalten von Fettsäureestern und Wachsestern bestehen, zeigt sich darin, daß z.B. die äquimolaren Verbindungen Stearinsäureäthylester und Octadecylacetat im Grenzflächenpotential starke Unterschiede aufweisen: Das Maximum des auf Wasser gemessenen elektrischen Grenzflächenpotentials von Octadecylacetat liegt fast dreimal so hoch wie dasjenige des Stearinsäureäthylesters.

Diskussion

J. W. Schulman (Cambridge). It would be interesting to know to what extent the water evaporating results found by the authors differ from those of Sebba/Busco and Heymann/Joffe and Heymann/Gilbert, especially with the long chain alcohols?

For the work on the long chain esters I would like to draw the attention of the authors to the publication of Alexander/Schulman and Alexander/Rideal, Proc. Roy. Soc. A **1935, 1936** and Schulman, Faraday Soc. Transactions **1940.**

D. G. Dervichian (Paris). In der Tat haben auch andere Autoren Geschwindigkeitsveränderungen der Wasserverdampfung durch monomolekulare Schichten hindurch beobachtet. Aber es ist sicher das erste Mal, daß eine systematische Untersuchung durchgeführt wurde, die es erlaubte, die Veränderungen dieser Verdampfungsgeschwindigkeit mit der Kompressionslage der Schichten fortlaufend zu studieren. Ich habe die neuen Apparate, die Herr Weitzel und Herr Heller nicht nur für diese Messungen, sondern auch für Messungen des Oberflächenpotentials benutzt haben, sehr bewundert.

Trotzdem möchte ich eine kleine Kritik üben und die Aufmerksamkeit auf einen sehr wichtigen Punkt lenken. Die Zustandsveränderungen in den Schichten dürfen niemals vergessen werden, wenn man das Oberflächenpotential untersuchen will, besonders aber, wenn man Molekülflächenmessungen für den Vergleich der Molekularstrukturen verschiedener Substanzen benutzen will.

1. Entlang des unteren horizontalen Teiles der Kurve des Oberflächendruckes ist die Schicht von zwei Phasen gebildet, einer kondensierten und einer gasförmigen Phase. Je nachdem, ob die Gegend, die sich unter der Sonde befindet, von der gasförmigen oder der kondensierten Phase besetzt ist, wird man ein sehr verschiedenes Oberflächenpotential messen. Man kann auch sehr brüske Veränderungen beobachten, die einfach an die zufällige Anwesenheit der einen oder der anderen Phase unter der Sonde gebunden ist. Deshalb besitzt man nicht das Recht, $\Delta V/A^2$ in diesem Übergangsgebiet zu berechnen, da sich ΔV weder auf die eine noch die andere Phase (oder auf ein variables Gemisch beider Phasen) bezieht und weil A^2 relativ zu einer mittleren Oberfläche ist und sich nicht auf die Molekularfläche der einen oder anderen Phase bezieht.

2. Wenn im Augenblicke des Kurvenanstieges die Palmitinsäure eine Molekularfläche vom 19 A^2 ergibt und eine verzweigte Säure am gleichen Punkt 37 A^2 zeigt, so ist das lediglich darauf zurückzuführen, daß die Palmitinsäureschicht in einem kondensierten Zustand, während die Schicht der verzweigten Säure sich in einem flüssigen Zustand befindet. Bei einer höheren Temperatur würde die Palmitinsäure eine gleiche oder sogar höhere Molekularfläche aufweisen als die andere Säure. Deshalb ist man nicht berechtigt, aus der bei gleicher Temperatur beobachteten Molekülflächendifferenz zu schließen, daß die Molekulardimensionen der einen Substanzen größer als die der anderen wären. Um die Moleküldimensionen zu vergleichen, müssen sich die beiden Schichten im gleichen physikalischen Zustand befinden. In analoger Form würde daraus folgen, daß zwei Substanzen in ihrem Molekularvolumen verglichen würden, von denen die eine im flüssigen und die andere im festen Zustand sich befinden würde. Auch weil sich die Palmitinsäureschicht im Augenblick des Kollaps im festen Zustand befindet, ist der Kollapsdruck 52 dyn. Die Schicht der verzweigten Säure kollabiert im Gegenteil bereits unter einem Druck von 25 dyn, wie es die meisten flüssigen Schichten machen.

Schlußwort: Weitzel

Zu Schulman:

Wie in unserem Vortrag bereits betont wurde, ist durch unsere Methode eine schnelle, kontinuierliche Registrierung der Wasserverdampfung durch monomolekulare Schichten in Abhängigkeit von der Flächendichte möglich geworden, während in den von Schulman genannten Arbeiten (Sebba und Busco) die Verdampfungsgröße durch Wägung nur an wenigen Punkten bestimmt wird. Die Verdampfungsgeschwindigkeit hängt mit der Dicke der unmittelbar über dem Wasser ruhenden, mit Wasserdampf gesättigten Schicht ab und muß somit notwendigerweise in ihrer absoluten Größe von der gewählten Methode abhängen, so daß sich entsprechende Unterschiede ergeben.

In der Arbeit von Heymann und Joffe werden die Bestimmungen über große Zeiträume an Mehrfachschichten vorgenommen, wobei eine Änderung der Flächendichte nicht stattfindet, so daß diese Arbeit keinen Zusammenhang mit der unsrigen hat.

Die von uns im monomolekularen Film untersuchten verzweigtkettigen Substanzen wurden zum größten Teil von uns erstmalig synthetisiert, so daß sie in den Filmmessungen früherer Autoren noch nicht auftreten können. Zudem wäre man wohl

berechtigt, eine bereits früher auf ihr Filmverhalten geprüfte Substanz nochmals zu messen, wenn man, wie es bei uns der Fall ist, inzwischen über Meßmethoden bisher nicht erreichter Leistungsfähigkeit verfügt. Die Untersuchungen an langkettigen Estern, auf die Herr Schulman hinweist, haben zu unseren Publikationen keine näheren Beziehungen; wir möchten dagegen seine Aufmerksamkeit auf unsere seit 1950 zumeist in Hoppe-Seylers Zeitschrift für Physiologische Chemie in rascher Folge erschienenen Film-Arbeiten lenken, die ihm bisher nicht bekannt sind.

Zu Dervichian:

Zu 1. Bezüglich der Bestimmung des Oberflächenpotentials führte Heller in seinem Vortrage bereits aus, daß bei raschem Schub die Änderungen des Grenzflächenpotentials vor Erreichen des Dichtpunktes durch eine Bewegung einer scharf begrenzten dielektrischen Doppelschicht unter der Sonde zustandekommen. Bei sehr langsamem Schub dagegen bemerkt man die von Herrn Dervichian erwähnten unregelmäßigen Änderungen des Grenzflächenpotentials, die durch größere kondensierte Bezirke entstehen, welche unter der Sonde hindurchschwimmen. Daher ist erst vom Dichtpunkt ab $\Delta V/Å^2$ reell.

Zu 2. Das von Herrn Dervichian gegebene Beispiel möchten wir weiterführen: Wenn Palmitinsäure einen kondensierten Film mit 19 $Å^2$/Molekel, eine verzweigte Säure, etwa eine Methyl-palmitinsäure, bei der gleichen Temperatur aber einen flüssigen Film mit 37 $Å^2$/Molekel bildet, so stellen wir die Frage, warum das so ist. Beide Substanzen unterscheiden sich lediglich durch die seitenständige Methyl-Gruppe, so daß das unterschiedliche Film-Verhalten eine direkte Folge des Vorhandenseins bzw. Nicht-Vorhandenseins der Methyl-Verzweigung, d. h. der molekularen Struktur sein muß. Da bei gegebener Temperatur der Flächenbedarf/Molekel in $Å^2$ für alle filmfähigen Substanzen einen charakteristischen, einwandfrei reproduzierbaren und auf der molekularen Struktur der betreffenden Verbindung beruhenden Wert darstellt, kann man umgekehrt aus dem Flächenbedarf der Molekel im Film auf die chemische Struktur schließen. Bei dieser Fragestellung kann man sehr wohl aus der Größe des Flächenbedarfs Rückschlüsse auf die molekulare Gestalt der untersuchten Substanz ziehen; bekannte Beispiele hierfür sind der Konfigurationsbeweis für Ölsäure (cis) und Elaidinsäure (trans) auf Grund des verschieden großen Flächenbedarfs/Molekel der beiden isomeren Säuren im monomolekularen Film oder das Verhalten der Flächenwerte bei kontinuierlicher Verlängerung der Seitenkette einer verzweigten Säure, wobei der Flächenbedarf/Molekel in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution in gesetzmäßiger Weise zunimmt. Auch die erfolgreiche Anwendung von Filmmessungen als Hilfsmittel bei der Konstitutionsermittlung von Naturstoffen beruht auf der Erkenntnis gesetzmäßiger Zusammenhänge zwischen molekularem Flächenbedarf im Film und Struktur des Moleküls. Man muß natürlich bei derartigen Vergleichsmessungen eine einheitliche Versuchstemperatur, z. B. 20°, einhalten, darf dann aber auch verschiedene (aber selbstverständlich in sich einheitliche Phasen) miteinander vergleichen, ebenso wie man z. B. aus dem Vergleich der spezifischen Gewichte von festen, flüssigen und gasförmigen Körpern bei ein- und derselben Temperatur Rückschlüsse ziehen kann. Um strukturelle Vergleiche durchzuführen, müssen sich die untersuchten Filme also durchaus nicht im gleichen physikalischen Zustand befinden; denn das Filmverhalten ist eine Folge der chemischen Konstitution, und diese prägt sich in allen Filmzuständen aus. Dies geht ohne weiteres daraus hervor, daß auch bei tiefster Temperatur (im Gedankenexperiment am absoluten Nullpunkt) eine verzweigtkettige Säure niemals auf den Flächenbedarf der Palmitinsäure (bei gleicher Temperatur) herabgedrückt werden kann; denn die Atomvolumina der Seitenkette können räumlich nicht verschwinden.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn — Laboratorium Hochpolymere

Untersuchungen an Oberflächenfilmen hochpolymerer Substanzen

(Nach Versuchen von *K. Huff*, Marburg/Lahn)

Von F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1954)

Im Rahmen unserer physikalischen Untersuchungen über Hochpolymere schienen uns die in dieser Zeitschrift von D. G. Dervichian (1) veröffentlichten Beobachtungen über das Spreitungsverhalten von Eiweiß (übrigens vorgetragen auf der vorangehenden Kolloid-Tagung in Köln 1951) einen neuen Weg anzudeuten, auf dem Aussagen über das mechanische Verhalten hochmolekularer Substanzen, und zwar an extrem dünnen Schichten, zu gewinnen sind.

Experimente zur Spreitung Hochpolymerer liegen schon seit langem vor. Die ersten Versuche stammen wohl von Katz (2) 1928, der Zellulose und Zelluloseester spreitete. Besonders intensiv wurden die Proteine untersucht. Ein größeres Versuchsmaterial über verschiedenste Hochpolymere enthalten die Arbeiten von D. J. Crisp (3). In Deutschland wurden in neuerer Zeit entsprechende Messungen von G. Scheibe (4) aufgenommen. Letzterer ließ insbesondere den Bereich geringster Kon-

zentration genauer untersuchen, um u. a. die in diesem Bereich bestehende Abhängigkeit vom Molekulargewicht als eine evtl. unabhängige Methode der Molekulargewichtsbestimmung Hochpolymerer nachzuprüfen.

Die im Folgenden vorgebrachten Versuche haben nicht zum Ziel, Aussagen über das einzelne Molekül zu gewinnen. Wir beschränkten uns daher nicht auf Messungen bei geringen Konzentrationen und kleinen Schubwerten. Uns interessierte vielmehr in Anlehnung an die Untersuchungen von Dervichian (1) das Verhalten bis zu hohen Kompressionen und bei eingeschalteten Entlastungen, kurz: das mechanische Hystereseverhalten der Filme.

Man kennt im Verhalten von hochpolymeren Substanzen eine Reihe von Eigenschaften, die sich ändern, wenn die Probendimensionen extrem gering werden. Eine dieser Eigenschaften ist z. B. die Permeation von Gasen durch Folien mit abnehmender Dicke (5). Offensichtlich existiert ein Effekt auch hinsichtlich der mechanischen Dämpfung, wie Wolf und Schmieder (6) nachgewiesen haben. Von E. Schreuer (7) wurde zur Deutung gewisser Experimente sogar unmittelbar der Begriff der Oberflächenspannung einer hochpolymeren Probe herangezogen. Es lag also auch von diesem Standpunkt aus nahe, durch mechanische Untersuchungen an gespreiteten Hochpolymeren als dem extremsten Fall eines dünnen Films weitere Aufklärung zu suchen.

Zunächst sei noch eine Vorbemerkung zum Begriff „Spreitung" und „monomolekular" bei Hochpolymeren gebracht. Der Begriff „monomolekulare Schicht" im Falle von kleinmolekularen Substanzen, insbesondere bei den aliphatischen Säuren und Alkoholen, bei denen die ersten Messungen durchgeführt wurden (8, 9), ist vollkommen exakt definiert. Es handelt sich um Schichten, in denen die Moleküle im dichtgepackten Zustand pallisadenartig nebeneinander stehen und deren Schichtdicke maximal gleich der Länge der Moleküle ist. Hinter dem Kollaps gelten derartige Schichten als nicht mehr monomolekular.

Bei Makromolekülen würde diesem Begriff der Monoschicht in obigem strengem Sinne wohl ein Zustand entsprechen müssen, bei dem ein Fadenmolekül auf der Wasseroberfläche vollkommen flach aufliegt, ohne sich an irgendeiner Stelle zu überkreuzen. Es könnte dabei mäanderähnlich gewunden oder aber gestreckt sein. Wie später noch zu besprechen, dürfte eine derart flache Lagerung sehr unwahrscheinlich sein. Wahrscheinlicher scheint uns dagegen, daß ein solches Fadenmolekül beim Aufliegen auf der Wasseroberfläche eine ähnliche Form wie die Projektion eines gelösten Knäuels in eine Ebene erhält, also sicher mehrfach, vielleicht sogar vielfach überkreuzt ist. Im Hinblick auf die Lagerung der monomeren Reste wäre dann nicht mehr von einem Monofilm zu reden. Bezieht man aber die Bezeichnung darauf, daß jedes Makromolekül einzeln auf der Oberfläche verteilt sein soll, gleichgültig, ob es selbst ein mehr oder weniger flaches und mehrfach überkreuztes Gebilde ist, dann bestünde in diesem so erweiterten Sinne das Wort „monomolekular" ebenfalls zu Recht.

Als echt spreitbar muß unter letzteren Voraussetzungen eine hochpolymere Substanz offensichtlich dann gelten, wenn die (flachen) Molekülknäuel jeder für sich schwimmen können. Nicht spreitbar würde ein Hochpolymeres sein, wenn es auch bei beliebiger Methodik nicht gelingt, die Knäuel einzeln auf reinem Wasser voneinander unabhängig zum Schwimmen zu bringen.

Uns kam es auf das Verhalten der Schichten im Bereich höherer Kompression an, so daß wir im strengen Sinne des Wortes uns nicht weiter mit dem Begriff monomolekulare Schicht bei Hochpolymeren befaßt haben. In unseren Fällen ist ein Ineinanderschlaufen und Übereinanderschieben der einzelnen Makromolekülknäuel sicher zu erwarten. Aus diesem Grunde wurde auch im Titel nicht von monomolekularen Filmen, sondern von Oberflächenfilmen gesprochen.

Apparativ bedienten wir uns etwa der gleichen Methodik, die im Referat von S. Heller (10) beschrieben wurde*). Die im folgenden gebrachten Abbildungen sind z. T. unmittelbar die aufgenommenen Registrierkurven. Eine registrierende Meßmethodik war unbedingt erforderlich, da nur hierdurch bestimmte Verformungsvorgänge mit gegebenem zeitlichen Ablauf, wie es für Aussagen über Hystereseverhalten notwendig ist, vorgeschrieben werden konnten. Das Aufbringen der Substanzen erfolgte aus dem Lösungszustand, wobei im allgemeinen das Lösungsmittel so gewählt war,

*) Nähere Einzelheiten finden sich in der Diplomarbeit von K. Huff, Marburg/L. 1954.

laß es verdampft (außer bei Polyamiden). Wesentlich hierbei war die Beachtung der sogenannten Grenzkonzentration. Das heißt, die Lösung muß so stark verdünnt gewählt werden, daß in ihr das einzelne Makromolekül als isolierter Knäuel schwimmt. Nur dann kann man eine Spreitung zu einzelnen Molekülen erwarten.

In gewissen Fällen ließ sich jedoch auch bei beliebiger Verdünnung nicht erreichen, daß die charakteristischen Punkte von der Konzentration der Lösung unabhängig werden, so wie es unterhalb der Grenzkonzentration sein muß. Polystyrol ist ein solcher Fall. Offenbar ist eine Spreitung von Polystyrol zu einzelnen Molekülen nicht möglich. Es bilden sich von vornherein beim Verdampfen der Lösungen Konglomerate aus Makromolekülen auch dann, wenn in der Lösung das einzelne Makromolekül vollständig getrennt schwimmt (s. w. u.).

In einer früheren Mitteilung (11) zeigten wir Kurven, aufgenommen an Stearinsäure, mit und ohne Zyklen, bis weit hinter den Kollaps. Aus diesen ergab sich unerwarteterweise, daß bei Kompressionen auch bis weit hinter den Kollaps gewisse reproduzierbare Regelmäßigkeiten weiterbestehen, über die an anderer Stelle noch detailliert berichtet werden soll (Abb. 1 und 2). Wichtig für die Diskussion der Kurven bei Hochpolymeren ist hier nur die Feststellung, daß das Verhalten des Stearinsäurefilms bis zum Kollaps streng reversibel und genau mit Überschreiten des Kollaps hysteresebehaftet verläuft.

Bei den Untersuchungen an Hochpolymeren finden sich zwei Grenztypen des Verhaltens, wie wir ebenfalls in der früheren Mitteilung (11) schon erwähnten. Die folgenden Abbildungen zeigen weitere Beispiele hierfür. Im einen Fall steigt die Schubspannung *s*-förmig bis zu einem gewissen Maximalwert an, der sich dann auch bei beliebiger Kompression nicht weiter erhöht. Zu dieser Gruppe gehört u.a. Polyvinylacetat (Abb. 3 und 4).

Abb. 1. Stearinsäure auf Wasser, aufgebracht in benzolischer Lösung, Temperatur bei allen Messungen 20° C, Schubgeschwindigkeit bei allen Messungen 1,5 mm/sec. Eichzacke (ganz rechts) 12 dyn/cm. Der Abstand zwischen den beiden senkrechten Strichen entspricht 30 cm Troglänge

Abb. 2. Dasselbe wie in Abb. 1. Mit zyklischen Entlastungen

Abb. 3. Polyvinylazetat, aufgebracht in benzolischer Lösung. Schub- und Flächenwerte s. Abb. 11

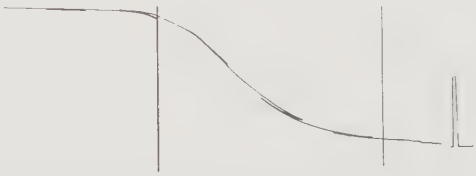


Abb. 4. Polyvinyläthyläther, aufgebracht in benzolischer Lösung, Höhe der Eichzacke 20 dyn/cm

Im anderen Fall steigt bei Kompression die Schubspannung sehr viel steiler und auf viel höhere Werte an, ohne daß ein Umbiegen zur Horizontalen eintritt (Abb. 5). Während der erstere Typ Reversibilität gegenüber Zyklen ergibt, ist im zweiten Grenzfall die Verformung überall irreversibel. Beide Typen in gewisser Vermischung treten bei Polyamiden auf (Abb. 6 und 7), noch ausgeprägter bei den später zu besprechenden Mischpolymerisaten (Abb. 13).

Der Vergleich mit den von Dervichian (1) für Eieralbumin gefundenen Kurven zeigt z.B. für den p_H-Wert 2,03, daß diese Kurven ebenfalls einen solchen Mischtyp darstellen, bei dem deutlich im ersten Teil der Kompression das reversible und später das Hystereseverhalten in Erscheinung tritt (Abb. 8). Ergänzend sei bemerkt, daß bei der „Spreitung" des Polystyrols von

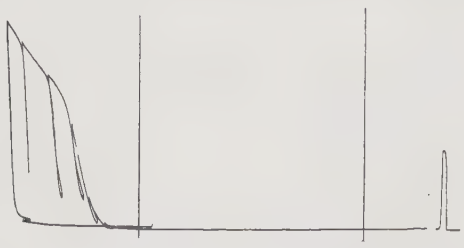


Abb. 5. Polystyrol, aufgebracht als benzolische Lösung mit Zyklen. Schub- und Flächenwerte s. Abb. 12

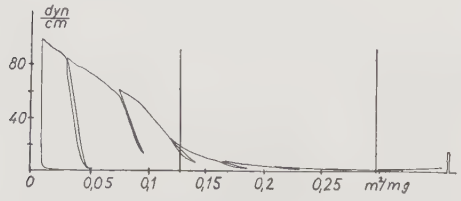


Abb. 6. Polyamid, aufgebracht als Lösung in konz. Ameisensäure

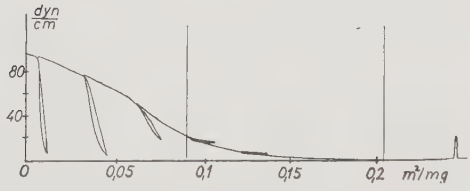


Abb. 7. Nylon, aufgebracht als Lösung in konz. Ameisensäure

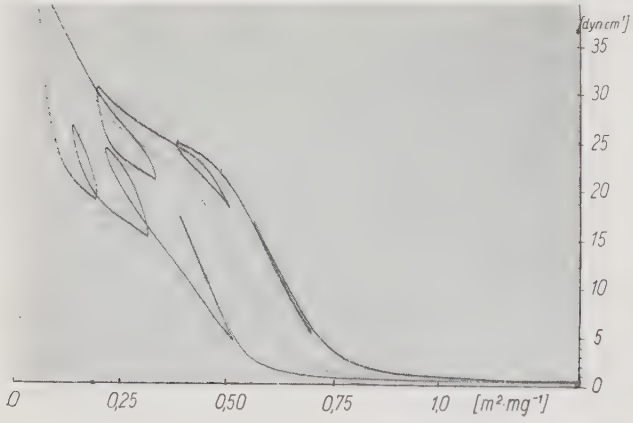


Abb. 8. Eieralbumin, auf Wasser mit einem p_H von 2,03 gespreitet (nach Dervichian (1))

vornherein visuell Inhomogenitäten zu sehen sind und beim Zusammenschieben vor den Barren weiße Streifen senkrecht zur Kompressionsrichtung auftreten, die mit kleinerer Fläche immer ausgeprägter werden. Dies deutet darauf hin, daß Polystyrol offenbar keine echte Spreitung zuläßt, zumal die Schollenbildung, selbst bei Verdünnung der Lösung auf 1 mg/Liter (mittleres Molekulargewicht des Polystyrols ungefähr 500000), bemerkbar bleibt*)**).

Crisp (3) hat die hochpolymeren Substanzen nach ihren Eigenschaften im kompakten Material und ihrem Verhalten im Filmzustand in folgende vier Hauptgruppen geteilt:

Gruppe 1: Amorphe, weiche Hochpolymere geben stabile, flüssige Filme, die erst bei hohen Drucken kollabieren (20—30 dyn/cm). Die Molekularkräfte sind sehr klein, so daß ein großer gasförmiger Bereich existiert. Zu dieser Gruppe gehören u. a. Polyvinylazetat und die Polyacrylate.

Gruppe 2: Amorphe, spröde Hochpolymere liefern zusammenhängende Filme. Der „Kollaps" liegt bei niedrigen Drucken ($F < 10$ dyn/cm). Da die gegenseitige Anziehung der Moleküle relativ groß ist, fehlt die expandierte Region. Filme dieser Gruppe geben vor allem die Polymethacrylate.

Gruppe 3: Semikristalline Hochpolymere mit schwach hydrophilen Gruppen, z. B. Nylon und Polyvinylchlorid, sind schwer spreitbar. Man erhält feste, instabile Filme, deren „Kollaps" schon bei 1 dyn/cm liegt. Die Abhängigkeit vom p_H-Wert der Unterlage ist sehr groß.

Gruppe 4: Semikristalline Hochpolymere mit stark hydrophilen Gruppen, u. a. Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure, spreiten spontan, kollabieren aber ebenfalls bei niedrigen Drucken (bis 5 dyn/cm). Die Filme sind hoch orientiert, wie Untersuchungen mit Röntgenstrahlen zeigen.

In dieser Crispschen Nomenklatur lassen sich unsere Messungen ohne weiteres einordnen, doch werden wir im weiteren zunächst davon kaum Gebrauch machen.

Bei den kleinen Molekülen ist es üblich, die Schubflächenkurven vor allem hinsichtlich der Flächenwerte auszuwerten. Dies setzt Kenntnis des Molekulargewichts voraus. So wäre die erste Frage, wie sich die Kurven für ein Hochpolymeres bei verschiedenen Molekulargewichten zueinander verhalten. Zur Verfügung standen uns Polyvinylazetate mit Molekulargewichtsverteilungen um die Schwerpunkte 16800, 90000 und 230000***). Die Verteilungsbreite kann man für Polyvinylazetat durch Auftragung der relativen Änderung der spezifischen Viskosität gegen die spezifische Viskosität selbst charakterisieren, da letztere in diesem Fall mit ausreichender Genauig-

*) Käufer gibt bei Polyvinylazetat vom Polymerisationsgrad 3800 als Grenzkonzentration 180 mg/Liter an. Diese Zahl ist zu vergleichen beim vorliegenden Falle (Polystyrol mit dem Polymerisationsgrad von ungefähr 6000) mit der verwendeten Konzentration von 1 mg/Liter. Die Grenzkonzentration müßte also längst unterschritten sein.

**) Die hier erwähnten Streifen sind nicht identisch mit den bekannten Effekten, z. B. bei gespreitetem Eieralbumin, das sich nach Kompression als Faden herausheben läßt.

***) Wir danken den Farbwerken Höchst, Herrn Dr. O. Fuchs, für die Überlassung der fraktionierten Polyvinylazetate.

keit direkt proportional zum Molekulargewicht ist (Abb. 9) (13).

In Abb. 10 wurde der Flächenbedarf pro Makromolekül gegen die Schubspannung aufgetragen. Man sieht, daß für einen bestimmten Wert der Schubspannung, z.B. für 20 dyn/cm, der Flächenbedarf im selben Verhältnis wie das Molekulargewicht variiert. Mit anderen Worten: umgerechnet auf einen Flächenbedarf/Grundbaustein sollte sich eine einheitliche Kurve ergeben, wie es Abb. 11 auch zeigt.

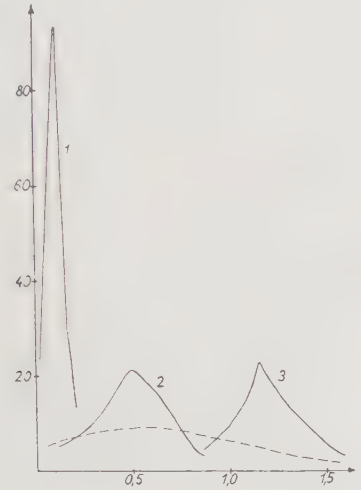


Abb. 9. Molekulargewichtsverteilungen der Polyvinylazetate

Kurve 1: mittleres Molekulargewicht 16800
Kurve 2: mittleres Molekulargewicht 90000
Kurve 3: mittleres Molekulargewicht 230000
(Nach den uns mit den Proben freundlichst überlassenen Daten.) Koordinatenachsen, s. Text.

Näheres ersieht man aus der einschlägigen Arbeit von O. Fuchs (13)

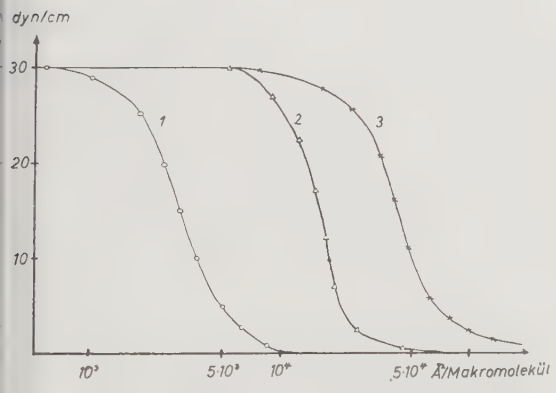


Abb. 10. Schub-Flächendiagramme der verschiedenen Polyvinylazetate (Abb. 9) Flächenbedarf pro Makromolekül gegen Schubspannung aufgetragen

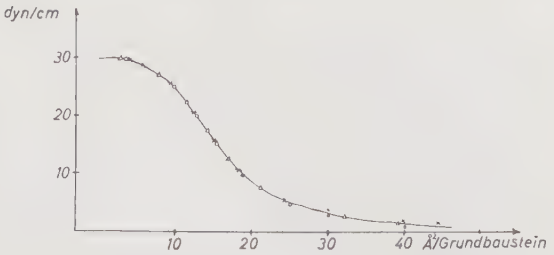


Abb. 11. Polyvinylazetate aus Abb. 10, aufgetragen für Flächenbedarf pro Grundbaustein gegen Schubspannung

Versucht man z.B, diese letztere Kurve in bezug auf die Werte bei „charakteristischen" Punkten zu diskutieren, so stellt man zunächst fest, daß es in dem bei kleinen Molekülen präzisierbaren Sinne keine solchen als charakteristisch anzusprechenden Punkte gibt. Im Vergleich zu kleinen Molekülen (Abb. 1) ist der Dichtpunkt, bei dem die Schubspannung zu steigen beginnt, viel unschärfer ausgeprägt. Die Einmündung in den Nullwert erfolgt über einen weiten Bereich. Bei der von uns verwendeten Meßempfindlichkeit würden wir an dieser Stelle einen Flächenbedarf von 40 Å²/Grundbaustein ablesen. Für größere Empfindlichkeiten, wie sie Scheibes Mitarbeiter verwenden, heben sich die Kurven aber schon bei 70 Å² merkbar über den Nullwert.

Das Umbiegen der Kurve in die Horizontale für den in Abb. 11 vorliegenden Grenztyp wird z.T. in der Literatur als Kollaps diskutiert. Für den Flächenbedarf an diesem Punkt finden wir etwa 4 Å²/Grundbaustein.

So könnte es scheinen, als ob zwar bei Erreichen des oberen Plateaus keinesfalls mehr eine monomolekulare Lagerung in bezug auf die monomeren Reste vorliegen kann, da der Platzbedarf für einen Azetatrest in der Größenordnung von 40 Å² liegen sollte. Dagegen könnte man glauben, daß der Beginn des Anstieges etwa mit einer Anordnung monomerer Reste in monomolekularer Schicht zusammenpaßt. Wenn man jedoch bedenkt, daß diese Reste kettenförmig aufgereiht sind, daß diese Ketten kaum als gestreckt betrachtet werden können und daß eine solche dichte Lagerung der monomeren Reste zu einer Monoschicht ohne jegliches Überschlaufen der Molekülfäden nur für eine sehr hoch geordnete Lagerung, z.B. von gestrecktem Fadenmolekül neben gestrecktem Fadenmolekül, erreichbar ist, so würde man sagen, daß selbst auch dieser Wert am Dichtpunkt nicht

mehr verträglich ist mit der Annahme, daß die Fadenmoleküle ohne Überkreuzung auf der Wasserschicht liegen.

Hierzu paßt die Feststellung, daß die Kurven bei sehr geringen Konzentrationen (bei denen wir nicht mehr genau gemessen haben) bei Auftragung für Flächenbedarf/Grundbaustein für verschiedene Molekulargewichte etwas auseinanderfallen. Die Verschiebung der Flächenwerte ist nach empirischer Feststellung dem Logarithmus des Polymerisationsgrades proportional (Käufer (4)). Diese Molekulargewichtsabhängigkeit wird davon herrühren, daß der Platzbedarf des einzelnen Fadenmoleküls mit steigendem Molekulargewicht wegen immer größerer Wahrscheinlichkeit von Überkreuzungen immer langsamer ansteigt. Die erste Berührung der einzelnen Knäuel, bei der der Schubwert anzusteigen beginnt, wird also mit wachsendem Molekulargewicht nach größeren Flächenwerten verschoben werden, sobald diese Knäuel aber ein wenig ineinander geschoben sind, d.h. bei Schubspannungen von 1—2 dyn/cm, werden Unterschiede für verschiedene Molekulargewichte nicht mehr feststellbar sein. (Käufer gibt hierzu eine andere Erklärung.)

Wir haben auch andere Kurven auf Flächenbedarf pro Grundbaustein umgerechnet. Hierbei ergab sich, daß der Druckanstieg z.B. für Polystyrol erst beginnt, wenn eine Kompression auf 1 Å²/Grundbaustein erreicht ist. Der Flächenbedarf des monomeren Styrolrestes dürfte dagegen kaum geringer sein als der des Polyvinylazetatrestes, also bei mindestens 30 Å² liegen. Bei den Polyamiden berechnen wir etwa 7 Å² und unter gewissen Annahmen für das von Dervichian untersuchte Eieralbumin etwa 5 Å². Soviel wir feststellen konnten, wurde trotz zahlreicher Spreitungsexperimente eine solche Umrechnung auf Flächenbedarf pro Grundbaustein für Hochpolymere im allgemeinen noch nicht durchgeführt, weshalb vielleicht die unerwartet kleinen Werte pro Grundbaustein bisher noch nicht genügend beachtet wurden. Das mag vor allem daran liegen, daß die meisten Spreitungsversuche an Proteinen bzw. an anderen hochpolymeren Substanzen, bei denen die Struktur im einzelnen weniger genau bekannt ist, vorgenommen wurden und zunächst vor allem Abhängigkeiten vom p_H-Wert u. dgl. viel stärker interessierten.

In diesem Zusammenhang erhebt sich sofort die Frage, wie sich Mischungen von den beiden Grenztypen verhalten. Wir haben dabei sowohl den Fall von Mischungen der reinen polymeren Komponenten, als auch den der Mischpolymerisate verschiedener Zusammensetzungen untersucht. Die Mischpolymerisate entstanden aus Styrol und Acrylsäure. Es war dies eine Substanzreihe, die uns aus anderen Gründen interessierte und daher vorlag*). Leider läßt in dieser Reihe infolge der Wasserlöslichkeit der reinen Polyacrylsäure die eine von beiden reinen Komponenten nicht erfassen. Crisp gibt aber an, daß die Kurven dem Polyvinylazetat ähnlich sind (allerdings auf Salzlösungen, statt auf reinem Wasser). Als Komponenten für die Mischfilme wählten wir Polyvinylazetat und Polystyrol, so daß der ganze Bereich überdeckt werden kann.

Die auf Flächenbedarf ausgewerteten Messungen finden sich in den Abb. 12 und 14, wobei auffällt, daß bei den Mischpolymerisaten schon ein Anteil von 37 % an Polystyrol genügt, den kleinen Flächenbedarf von 3 Å² beim Anstiegspunkt der Schubspannung zu erzeugen. Interessant ist ferner das unterschiedliche Verhalten in bezug auf Hysterese (Abb. 13 und 15). Eine Diskussion dieser Ergebnisse im einzelnen soll später erfolgen.

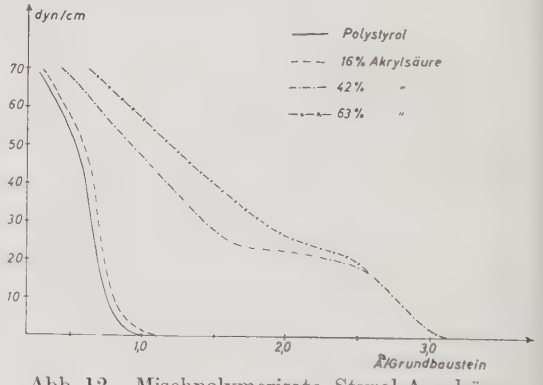


Abb. 12. Mischpolymerisate, Styrol-Acrylsäure

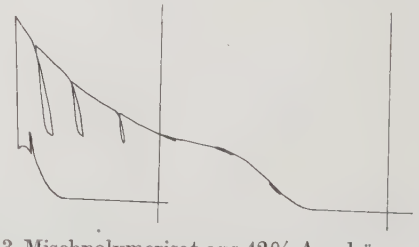


Abb. 13. Mischpolymerisat aus 42% Acrylsäure + 58% Styrol, mit Zyklen

*) Dipl.-Arbeit P. Benzing, Marburg/L. 1953.

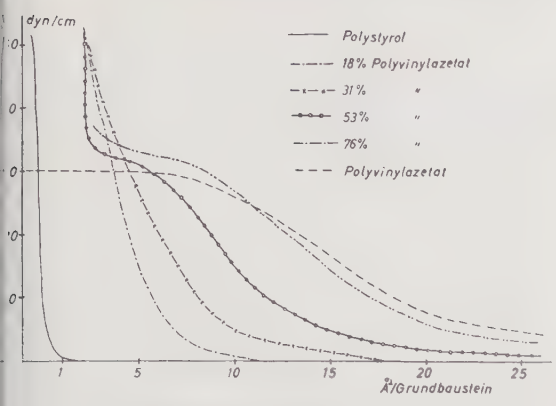


Abb. 14. Mischfilme, Polystyrol-Polyvinylazetat

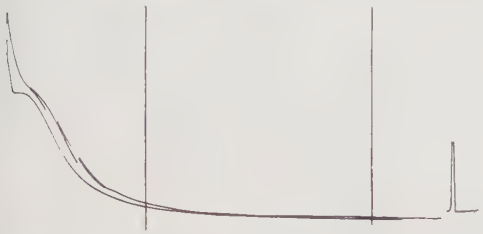


Abb. 15. Mischfilm aus 31% Polyvinylazetat + 69% Polystyrol, mit Zyklen

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen möchten wir uns folgendes Bild hinsichtlich der Spreitung makromolekularer Fadenmoleküle zurechtlegen: beim Verdunsten des Lösungsmittels fallen die zunächst dreidimensionalen, vereinzelt schwimmenden Knäuel der Fadenmoleküle in eine Ebene zusammen, ähnlich wie beim Eintrocknen einer Lösung zu einem Film früher beschrieben wurde (12). Hierbei mag (vor allem beim Vorhandensein von hydrophilen Gruppen) eine gewisse Flächenvergrößerung stattfinden, jedoch nicht so stark, daß das Molekül so locker auf die Trägerflüssigkeit aufzuliegen kommt, daß es sich an keiner Stelle überkreuzt. Für nichthydrophile Moleküle wird die Verdampfung des Lösungsmittels von vornherein dazu führen, daß viele Moleküle sich unter Verringerung der Kontaktfläche mit dem Wasser zu gemeinsamen Clustern zusammenfinden, die dann zu Schollen zusammenwachsen. Die Statistik der Fadenmoleküle müßte bis zu gewissem Maße Aussagen über diese Mechanismen gestatten.

Das mechanische Verhalten der Filme, insbesondere die Hysterese bei höherer Kompression, wird durch die Verschlaufung der Knäuel beim Zusammenschieben, ihre Beweglichkeit und ihr Ineinanderdiffundieren beherrscht. Die Tatsache, daß die hierbei auftretenden Platzwechselmechanismen wenn auch nicht streng, doch wesentlich auf zwei Dimensionen beschränkt sind, lassen hoffen, daß eine gewisse rechnerische Erfassung besser möglich ist als im dreidimensionalen Falle. In diesem Sinne sollen die Arbeiten fortgesetzt werden.

Der Bau der Waage wurde ermöglicht durch großzügige Unterstützung seitens der Fa. Henkel u. Cie., Düsseldorf, der Ausbau der Apparatur, sowie die Weiterführung, durch Mittel aus dem Marshall-Plan und neuerdings durch Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Allen diesen Stellen sei hiermit verbindlichst gedankt.

Zusammenfassung

Die Untersuchung von Schub-Flächendiagrammen von Hochpolymeren, „gespreitet aus Lösung auf Wasser", zeigt, daß eine Spreitung zu monomolekularen Schichten im gleichen Sinne wie bei niedermolekularen Substanzen nicht eintritt. Ebenso wenig lassen sich offensichtlich die Begriffe Kollaps und Dichtpunkt im strengen Sinne übertragen.

Man sieht dies insbesondere dann, wenn die Meßkurven auf Flächenbedarf/monomerer Rest umgerechnet werden. Die Schub-Flächenkurven fallen dann für alle Molekulargewichte, außer bei kleinen Schubwerten, zusammen. Für den bisher bei Hochpolymeren als Kollaps bezeichneten Punkt muß die Schichtdicke ein Vielfaches des Durchmessers eines einzelnen monomeren Restes betragen; denn die Flächenwerte sind sehr klein.

Zwischen den Kurven, die Gemische aus Polymerisaten einerseits, Mischpolymerisate andererseits bei variierter Zusammensetzung liefern, zeigen sich charakteristische Unterschiede. Die Reversibilität der Verformung (das Hysterese-Verhalten) variiert ebenfalls und besitzt gewisse Zusammenhänge zu Eigenschaften des kompakten Materials, zur Kristallinität und zum Erweichungspunkt.

Literatur

1) Dervichian, D. G., Kolloid-Z. **126**, 15 (1952).
2) Katz und Samwell, Naturwissenschaften **16**, 592 (1928).
3) Crisp, D. J., J. Colloid-Sc. **1**, 49 u. 161 (1946).
4) Käufer, H., Diss. (München 1952).
5) Taylor, Hermann and Kemp, Ind. Eng. Chem. **28**, 1255 (1936).
6) Wolf und Schmieder, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
7) Schreuer, E., Z. Naturforschg. 8a, 322 (1953).
8) Rayleigh, Nature **43**, 437 (1891).
9) Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
10) Heller, Weitzel und Fretzdorff, Hoppe-Seylers, Z. Physiol. Chemie **288**, 32 (1951).
11) Müller, F. H. und K. Huff, Kolloid-Z. **129**, 49 (1952).
12) Müller, F. H., Koll.-Z. **103**, 144 (1943).
13) Fuchs, O., Makromol. Chemie **5**, 245 (1950).

Aus dem Physikalisch-chemischen und elektro-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München

Hystereseerscheinungen an monomolekularen Polyamidschichten

Von Helmut Schuller

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. September 1953)

Hystereseerscheinungen bei höheren Schüben wurden schon von mehreren Autoren an einzelnen Systemen festgestellt. An unserem Institut wurden Untersuchungen über ähnliche Effekte bei geringeren Oberflächendrucken durchgeführt.

Als Untersuchungssubstanz diente Poly-ε-Caprolaktam (Perlon), das in einer sehr verdünnten Lösung in Propargylalkohol auf neutrales Wasser aufgebracht wurde.

Die Oberflächendrucke wurden mit einer modifizierten Langmuirwaage ermittelt.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, wurde die Fläche beim Komprimieren nur bis etwa 25 A^2/mon.Mol. verkleinert, d. h. bis zu einem Wert, bei dem theoretisch noch jedes Molekül völlig auf der Wasseroberfläche aufliegen kann.

Bei jeder Flächenverkleinerung steigt der Schub zunächst stark an, um dann im Verlauf von etwa 10 Sek. auf einen etwas kleineren Gleichgewichtswert abzusinken. Die geänderten Platzverhältnisse auf der Wasseroberfläche verursachen offensichtlich eine gewisse Umgruppierung der Polymerenketten, die schließlich in einem bestimmten Gleichgewichtszustand endet. Die Beobachtung dieses Druckabfalls bietet eine Möglichkeit, die Umlagerungsvorgänge zu untersuchen. Die Messung des Gleichgewichtszustandes dagegen läßt Rückschlüsse auf die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Ketten zu. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden stets die Gleichgewichtswerte registriert.

Wie Abb. 1 zeigt, erhält man beim ersten Zusammenschieben des frisch gespreiteten Filmes den obersten Kurvenast A. Die beim Dilatieren des Filmes erhaltenen Schubwerte liegen jedoch beträchtlich unter dieser Kurve, um bei erneutem Komprimieren wieder leicht anzusteigen. Diese Kompressionskurve erreicht die jungfräuliche Kurve in dem Punkt wieder, in dem diese verlassen wurde. Durchläuft man diese Schleife mehrmals, so werden beim Dilatieren und Komprimieren stets die gleichen Schubwerte erhalten.

Eine Erklärung für diese Erscheinung kann man darin erblicken, daß beim Komprimieren die auf dem Wasser liegenden Ketten einander so stark genähert werden, daß sich zwischen geeigneten Gruppen gewisse feste Bindungen ausbilden, die beim Dilatieren nur zum Teil wieder gelöst werden. Die Wiederholbarkeit der Schleife deutet wohl darauf hin, daß in dem gemessenen Schubbereich kein permanenter Kollaps eintritt, sondern die Molekülketten in ganz bestimmte Gestalt gebracht werden.

Es wurde versucht, die in Abb. 1 gezeigte Kurve durch Erwärmung mit einer Ultrarotlampe zu beeinflussen. Das Ergebnis zeigt Abb. 2: Die Hystereseschleife verschiebt sich ohne wesentliche Veränderung

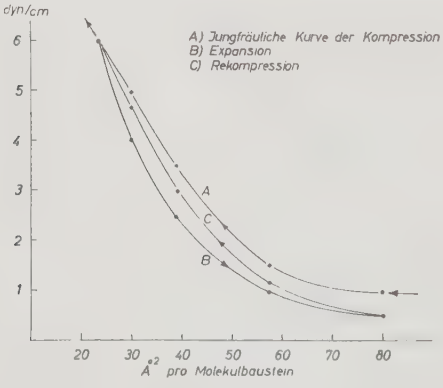


Abb. 1. Hysteresisschleife bei Komprimieren und nachfolgendem Dilatieren eines Polyamidfilmes (A = Neukurve)

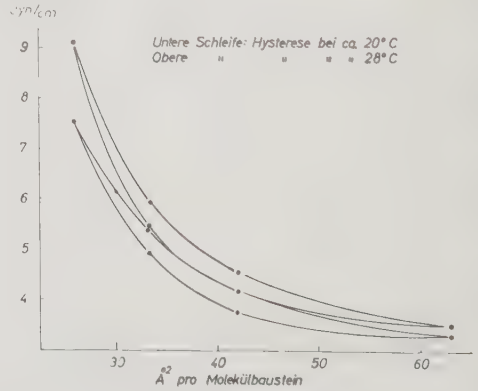


Abb. 2. Bei Ultrarotbestrahlung wird die Hysteresisschleife ohne wesentliche Änderung ihrer Gestalt zu höheren Oberflächendrucken verschoben.

ihrer Form mit steigender Temperatur nach oben.

Bestrahlt man den Oberflächenfilm mit einer Ultraviolett-Lichtquelle, so zeigt sich jedoch eine ganz andere Erscheinung (siehe Abb. 3). Der Schub steigt an bis zum Kurvenast II. Die Hysterese ist hierbei völlig verschwunden. Man erhält beim Komprimieren und Dilatieren innerhalb einer statistischen Fehlergrenze von etwa 0,08 dyn die gleichen Schubwerte.

Dies dürfte bedeuten, daß unter Einwirkung der Bestrahlung diejenigen zwischenmolekularen Bindungen, welche die Hysterese hervorrufen, aufgelöst worden sind. Die freiere Bewegungsmöglichkeit der Ketten verursacht höheren Druck.

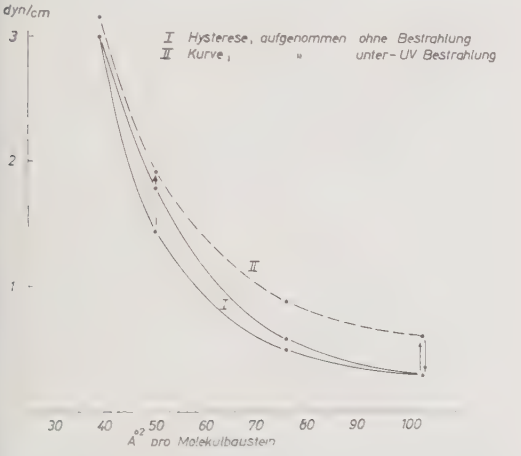


Abb. 3. Bei UV-Bestrahlung verschwindet die Hysteresisschleife und man erhält bei Komprimieren und Dilatieren die oberste Kurve (C). Die Pfeile deuten die Übergänge von einer Kurve zur anderen an, durchgeführt durch Ein- bzw. Ausschalten der UV-Lichtquelle

Diese Bindungen bilden sich jedoch bei Beendigung der Bestrahlung wieder aus, so daß ein Übergang von der in Abb. 3 gezeigten Hysterese zu der unterbrochen gezeichneten Bestrahlungsisotherme und zurück mehrmals möglich war. Die senkrechten Pfeile deuten die Übergänge an.

Die Untersuchungen über die hierbei auftretenden Energieübertragungsvorgänge sind noch im Gange.

Zusammenfassung

Die bei Komprimieren und Dilatieren eines monomolekularen Polyamidfilmes auftretende, mehrfach wiederholbare Hystereseerscheinung, die man bei relativ niedrigen Schüben beobachtet, kann durch Bestrahlen mit UV-Licht zum Verschwinden gebracht werden. Dies wird auf eine Beeinflussung von gewissen Bindungen zwischen den Molekülketten zurückgeführt.

Diskussion

D. S. Dervichian (Paris). Man könnte vielleicht aus den von Herrn Müller mit der Stearinsäure erreichten Resultaten schließen, daß die beobachteten Hysteresephänomene bei Protein oder Polymerenschichten in Zusammenhang mit dem Schichtkollaps stehen. Dieser Kollaps geschieht jedoch nur bei festen Schichten oder zumindest Gelschichten. Um diese Interpretierung zu bestätigen, wäre es sehr interessant zu untersuchen, ob die Hochpolymerschichten, bei denen Herr Müller kein Hysteresephänomen beobachtet hat (z. B. Polyacridin) nicht flüssig sind im Gegensatz zu anderen Schichten, die dieses Phänomen zeigen und sich wahrscheinlich im Gelzustand befinden.

In derselben Weise wäre es zur Deutung der von Herrn Schuller erhaltenen Ergebnisse von großem Interesse, wenn geprüft würde, ob die Ultravioletbestrahlung die Polyamidschichten verflüssigt; so würde das Verschwinden der Hysterese hier wiederum in Verbindung mit dem flüssigen Zustand der Schicht gebracht werden.

J. H. Schulman (Cambridge). It would be interesting to see whether the hysterisis phenomena are prevented by hydrogen bond breakers in the substrate such as guanidine HCl and urea. This has been found effective by P. Johnson for Cellulose acetate monolayers. Trans. Farad. Soc. 1953.

E. Jenckel (Aachen). Herr Müller hat beobachtet, daß Filme aus Polystyrol deutliche Hysterese-Effekte zeigen, solche aus Polyvinylazetat aber nicht. Beim Polystyrol sollen die durch das Zusammenschieben des Filmes erzeugten Schollen sich nicht wieder auf der Oberfläche verteilen, wohl aber beim Polyvinylazetat. Ich möchte darauf hinweisen, daß dieses Verhalten erwartet werden kann, wenn man beachtet, daß die Einfriertemperatur des Polystyrols bei etwa 84° liegt, diejenige des Polyvinylazetats aber bei 28°, wobei die letztere möglicherweise durch Aufnahme von Wasser noch erniedrigt sein könnte. Die Moleküle des Polystyrols sind daher bei Zimmertemperatur, bei der Herr Müller seine Versuche durchgeführt hat, im eingefrorenen und unbeweglichen Zustand, so daß sich die Schollen nicht von selbst wieder auflösen können, beim Polyvinylazetat sind sie dagegen schon gerade im beweglichen Zustand, so daß sich die Schollen wieder auflösen. Am Polyamid hat Herr Müller in gewissen Bereichen Hysterese, in anderen Reversibilität gefunden. Polyamide sind gewöhnlich kristallin, aber nicht vollkommen kristallin, sondern sie enthalten auch noch glasig amorphe Bezirke. Die Einfriertemperatur der glasigen Anteile dürfte unter Zimmertemperatur liegen, in den kristallinen Bereichen dagegen wird große innere Beweglichkeit erst in der Nähe des Schmelzpunktes, d. h. weit über Zimmertemperatur herrschen. Wenn man nun für das Polyamid grundsätzlich das gleiche Verhalten wie für Polystyrol und Polyvinylazetat annimmt, so muß man denken, daß das reversible Verhalten einer Bewegung in den amorphen Bezirken entspricht, das irreversible Verhalten aber einer Bewegung in den kristallinen Bezirken. — Auch die knäuelförmige Gestalt des Polystyrol-Moleküls und die fadenförmige des Polyvinylazetats läßt sich vielleicht über die Einfriertemperatur verstehen. Das Polystyrol mit hoher Einfriertemperatur behält die Knäuel-Gestalt und vermag sich nicht über die Oberfläche auszudehnen, während das letztere beim

Polyvinylazetat mit der niedrigen Einfriertemperatur der Fall sein könnte.

E. Deeg (Würzburg). Hängt die Gestalt der Hysteresekurven von der Verformungsgeschwindigkeit (Kompressionsgeschwindigkeit) ab?

Gude (Hamburg-Altona). Da bei der Pressung der Polyamidfilme UV-Bestrahlung die Hysterese für weniger als 10 Minuten aufhebt, ist damit zu rechnen, daß der im Wasser gelöste Sauerstoff mit bestimmten Punkten der Polyamidkette reagiert, wodurch diese versteift wird. Es ist ja bekannt, daß der Sauerstoff im UV Ozon bildet, das sehr schnell wieder zerfällt. Es ist anzunehmen, daß der UV-Bestrahlungseffekt ausbleibt, wenn man in Stickstoff-Atmosphäre arbeitet.

W. Meskat (Leverkusen). Ich möchte Herrn Prof. Müller fragen, ob die Hystereseschleifen mehrfach erzeugt worden sind? Bei nicht im üblichen Sinne spreitbaren Stoffen, also bei dem Auftreten von Schollen, muß man bei einer Wiederholung auch mit verschiedenen Hystereseschleifen rechnen. Außerdem wird auch die Lage und die Größe der Schleifen von der Verformungsgeschwindigkeit abhängen. Weiter ist doch im allgemeinen mit verschieden großen Schollen zu rechnen, so daß bei dem Zusammendrücken die Überdeckung und die wechselnde Haftung der Schollen, während der Entspannung ein statistischer Charakter der gemessenen Bereichmenge herauskommen muß. Sind nun solche Wiederholungsmessungen, wie sie von Schuller bei Perlon durchgeführt wurden, auch bei diesen nicht oder wenig spreitbaren Medien zur Anwendung gekommen? Welche Beobachtungen sind dabei gemacht worden? Hat man besondere Zeiteffekte gefunden?

W. Guchl (Berlin-Teltow). Sind die bei den Polyamiden gefundenen Ergebnisse auch schon an anderen Hochpolymeren gefunden worden?
Man könnte dann vielleicht eine Deutung der Lichtempfindlichkeit von Perlonfasern usw. geben.

Schlußwort: Müller.

Zu Dervichian: Hystereseerscheinungen deuten an, daß die Umordnung der Moleküle bei Änderung der Fläche im Verhältnis zur Änderungsgeschwindigkeit langsam abläuft. In diesem Sinne glaube ich schon, daß der PVAz-Film im flüssigen, der Polystyrol-Film im festen Zustand vorliegt, wobei bei letzterem nie eine homogene Verteilung auf reinem Wasser erreicht werden kann.

Zu Jenckel: Im eben erwähnten Sinne schließe ich mich der Deutung von Herrn Jenckel durchaus an. Leider ließ sich unsere Absicht, durch Variation der Temperatur den Einfrierpunkt z. B. für PVAz zu ermitteln, noch nicht verwirklichen.

Zu Deeg: Die Variationsmöglichkeit der Verformungsgeschwindigkeit reicht hierzu nicht aus, so daß nur über die eben erwähnte Temperaturabhängigkeit die Beantwortung der Frage wenigstens qualitativ erreichbar wäre.

Zu Meskat: Systematische Versuche in der genannten Richtung wurden noch nicht durchgeführt, doch deuten die bisherigen Erfahrungen darauf hin, daß die Schleifen nicht streng reversibel sind.

Zu Schulman: Versuche über Änderungen der Hysteresen bei Änderung der Unterlage wurden ebenfalls noch nicht durchgeführt. Aber die von Dervichian an Eiweißen mitgeteilten Ergebnisse zeigen eine systematische Abhängigkeit z. B. mit dem p_H-Wert der Unterlage.

Schlußwort: Schuller

Zu D. G. Dervichian: Eine Verflüssigung des zunächst als fest angenommenen Polyamidfilmes durch Bestrahlung liegt durchaus im Bereich des Möglichen. Unsere Auslegung der Erscheinung durch Aufgehen gewisser Bindungen geht in diese Richtung.

Zu J. H. Schulman: Wir untersuchen zur Zeit die Frage, ob es sich bei den beeinflußten Bindungen um Wasserstoffbrücken handelt. Bei Spreitung auf Säuren z. B. haben wir keine Hysterese gefunden, ein Ergebnis, das für diese Deutung spricht. Eine endgültige Antwort auf die Frage können wir wohl erst nach Abschluß der Untersuchung geben.

Zu Gude: Die Möglichkeit, daß der Luftsauerstoff an den beschriebenen Phänomenen beteiligt ist, halten wir sehr wohl für gegeben. Wir werden nach einem Umbau unserer Apparatur in dieser Richtung Versuche machen.

Zu W. Guchl: Wir haben bisher Hystereseerscheinungen in diesem Ausmaß und diesem Schubbereich nur bei Polyamiden gefunden. Eine Deutung der Lichtempfindlichkeit von Fasern auf diesem Wege ist wohl erst nach Aufklärung des Energieübertragungsprozesses möglich.

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel und Cie., Düsseldorf

Zur Kinetik der Grenzflächenaktivität

Von H. Lange

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1953)

1. Einleitung

Die Arbeiten, über die im folgenden kurz berichtet werden soll, gingen von der Untersuchung der Geschwindigkeit von Benetzungs- und Umnetzungsvorgängen aus. Die Benetzung im eigentlichen Sinne ist ein Vorgang, der sich an der Oberfläche eines festen Körpers abspielt, nämlich die Bildung einer Grenzfläche fest-flüssig unter gleichzeitigem Verschwinden der Grenzfläche fest-Luft. Tritt an die Stelle der Luft eine zweite Flüssigkeit, die mit der ersten nicht mischbar ist, so spricht man von Umnetzung.

Bei praktischen Netzvorgängen findet über meistens gleichzeitig eine Änderung der Grenzfläche flüssig-Luft oder flüssig-flüssig statt. Taucht man beispielsweise Textilmaterial unter Wasser, so muß mit dem Eindringen des Wassers zwischen die Fasern gleichzeitig die mitgeführte Luft in Form von Blasen entweichen; beim Wachstum der Luftblasen wird die Grenzfläche Wasser-Luft vergrößert. Ein weiteres Beispiel ist die Ablösung einer Ölschicht von einer festen Unterlage nach Eintauchen in ein Reinigungsbad unter Umnetzung und unter Abschnürung von Öltropfen. Die geometrischen Verhältnisse bei diesem Vorgang sind von Kling (4) beschrieben worden. Abb. 1 zeigt eine Erweiterung dieser Betrachtungen auf die

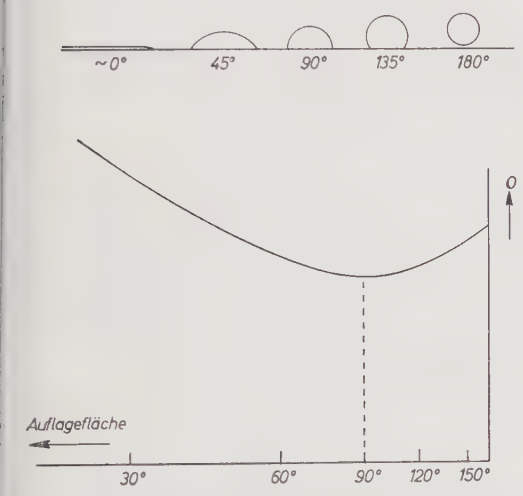


Abb. 1. Ablösung einer Ölschicht von einer festen Unterlage unter Abschnürung von Tropfen und Größe O der Grenzfläche flüssig-flüssig als Funktion der Auflagefläche

Grenzfläche Öl-Wasser. Es sind die einzelnen Phasen der Umnetzung nacheinander schematisch dargestellt; darunter ist die Größe O der Grenzfläche Öl-Wasser für einen Tropfen in Abhängigkeit von der Auflagefläche, die wieder eine Funktion des Randwinkels ist, aufgetragen. Bis zum Randwinkel 90° wird die Grenzfläche Öl-Wasser kleiner; im weiteren Verlauf der Umnetzung, also mit beginnender Abschnürung des Tropfens, nimmt sie wieder zu.

Man sieht aus diesen beiden Beispielen, daß beim Benetzen und Umnetzen nicht nur die Grenzflächenenergien an der festen Phase, sondern auch an den Grenzflächen flüssig-Luft oder flüssig-flüssig von Bedeutung sind; die letzteren können sogar dominierend sein.

Der Einfachheit halber soll im folgenden nur von Grenzflächen flüssig-Luft die Rede sein, jedoch gelten die Betrachtungen sinngemäß auch für Grenzflächen flüssig-flüssig.

Wenn die wäßrige Phase eine verdünnte Netzmittellösung ist, so bewirkt eine vorübergehende Vergrößerung der Oberfläche, wofür im folgenden das Wort „Expansion" gebraucht wird, eine Verarmung des adsorbierten Netzmittel-Filmes und damit eine dynamische Vergrößerung der Oberflächenspannung. Umgekehrt verursacht eine Kontraktion der Oberfläche eine Anreicherung im Film und damit eine Verringerung der Oberflächenspannung. Diese dynamischen Änderungen der Oberflächenspannung sind umso größer, je größer die Expansions- oder Kontraktions-Geschwindigkeit ist.

Das Vorzeichen der dynamischen Änderungen der Oberflächenspannung ist immer so, daß der Vorgang, durch den diese Änderung hervorgerufen wird, also Expansion oder Kontraktion, gehemmt wird. Dadurch werden Benetzungsvorgänge verzögert. Nehmen wir wieder als Beispiel das untergetauchte Textilmaterial an. Je schneller die Luftblasen wachsen, desto größer wird die Oberflächenspannung, und desto mehr wird dadurch das Blasenwachstum gehemmt. Die Geschwindigkeit des Vorganges wird also durch die dynamischen Änderungen der Oberflächenspannung gesteuert.

Wenn man eine große Benetzungsgeschwindigkeit anstrebt, ist es daher günstig, wenn die dynamischen Änderungen der Oberflächenspannung möglichst gering sind. Wie weit dies bei einer bestimmten Netzmittellösung der Fall ist, hängt von der Art und von der Konzentration des verwendeten Netzmittels ab.

2. *Prüfung der „dynamischen Veränderlichkeit" der Oberflächenspannung*

Um ein Maß für die dynamische Veränderlichkeit der Oberflächenspannung einer Netzmittellösung zu bekommen, kann man ein Verfahren anwenden, das im folgenden kurz erläutert sei (Abb. 2): Bringt man in eine Kapillare ein wenig von einer reinen Flüssigkeit, z. B. Wasser oder Benzol, so daß ein Flüssigkeitsfaden entsteht, sorgt man durch Hin- und Herneigen dafür, daß die ganze Innenwand benetzt ist, und

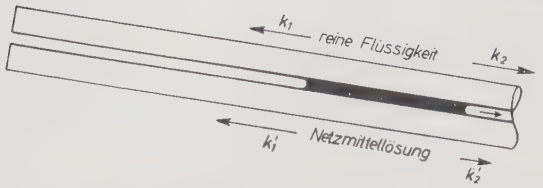


Abb. 2. Reine Flüssigkeit bzw. verdünnte Netzmittellösung in einer geneigten Kapillare. k_1 und k_2 Kapillarkraft bei reiner Flüssigkeit, k'_1 und k'_2 bei Netzmittellösung

gibt der Kapillare ein Gefälle, so bewegt sich der Faden abwärts. Da die Kapillarkräfte k_1 und k_2 an beiden Enden gleich groß, aber entgegengesetzt gerichtet sind, so heben sie sich auf und beeinflussen die Geschwindigkeit nicht. Nimmt man aber statt der reinen Flüssigkeit eine verdünnte Netzmittellösung, so findet am oberen Meniskus eine Expansion des die Glaswand benetzenden Flüssigkeitsfilmes und somit eine Vergrößerung der Oberflächenspannung statt, am unteren Meniskus eine Kontraktion und somit eine Verminderung der Oberflächenspannung. Die Kapillarkraft am oberen Ende k'_1 ist also größer als die am unteren Ende k'_2. Dadurch tritt eine Bremsung ein, die unter sonst gleichen Bedingungen umso größer ist, je stärker die Oberflächenspannung der Netzmittellösung dynamisch veränderlich ist.

Mißt man bei stets gleichem Gefälle die Zeit t_D, die der Flüssigkeitsfaden für eine bestimmte an der Kapillare markierte Strecke gebraucht, so hat man ein Maß für diese „dynamische Veränderlichkeit" der Oberflächenspannung.

3. Ergebnisse mit Netzmitteln

Führt man solche Messungen mit einem Netzmittel bei verschiedenen Konzentrationen aus und trägt die Zeit t_D gegen die Konzentration c auf, so erhält man beispielsweise für Na-Dodecylsulfat das in Abb. 3 gezeigte Diagramm. Aus der Kurve ist folgendes zu ersehen: Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k bewegt sich der Flüssigkeitsfaden mit etwa derselben Geschwindigkeit wie reines Wasser. Hieraus ist zu entnehmen, daß die Oberflächenspannung bei diesen Konzentrationen durch Expansion und Kontraktion keine merkliche Änderung erfährt. Ganz anders ist es jedoch bei Konzentrationen unterhalb c_k: Der starke Anstieg der Durchlaufzeit t_D zeigt, daß hier die Oberflächenspannung erheblich dynamisch verändert wird.

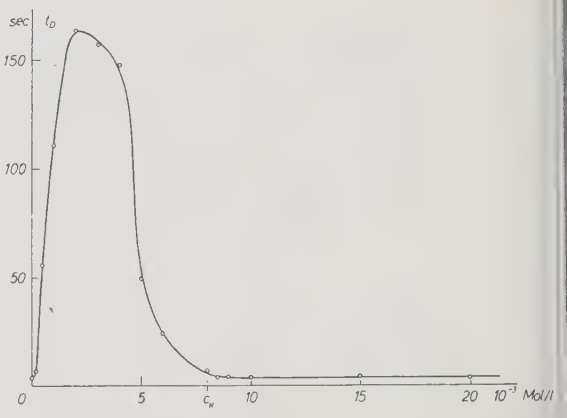


Abb. 3. Durchlaufzeit t_D in der geneigten Kapillare als Funktion der Konzentration bei Na-Dodecylsulfat

Es wurde weiterhin geprüft, ob tatsächlich eine Beziehung zwischen dem Verhalten einer Netzmittellösung bei diesen Versuchen in der geneigten Kapillare und der textilen Benetzungsgeschwindigkeit besteht. In der Tabelle sind für acht verschiedene technische Netzmittel die Durchlaufzeiten t_D in der Kapillare und die Untertauchnetzzeiten t_N, bestimmt nach der deutschen Normmethode (6) mit Baumwollstoffscheibchen, für die Konzentration 1 g/l und 2 g/l zusammengestellt. Es besteht in der Tat eine weitgehende Parallelität zwischen dem Ergebnis der Messung in der geneigten Kapillare und dem praktischen Netzversuch.

Tabelle

Vergleich der Durchlaufzeit t_D in der geneigten Kapillare mit der textilen Untertauchnetzzeit t_N für acht verschiedene technische Netzmittel bei den Konzentrationen 1 g/l und 2 g/l.

1 g/l Netzmittel Nr.	sec t_D	sec t_N	2 g/l Netzmittel Nr.	sec t_D	sec t_N
1	25	60	1	3	<10
3	79	110	2	7	40
2	121	150	3	28	45
4	176	210	6	28	45
6	181	150	4	29	45
5	196	250	5	52	60
7	457	480	7	106	200
8	750	1200	8	646	480

Nimmt man den reziproken Wert $1/t_D$ der Durchlaufzeit, so hat man ein Maß für die „dynamische Unempfindlichkeit" der Oberflächenspannung. Sie geht meistens, wenn auch nicht immer, parallel mit der Geschwindigkeit, mit der sich an einer frisch gebildeten, dann aber ruhenden

Oberfläche die Gleichgewichtsoberflächenspannung einstellt. Für die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung einer Netzmittellösung hatten Bartholomé und Schäfer (2) eine Gleichung mit zwei Konstanten aufgestellt und einen Zusammenhang zwischen diesen Konstanten und der Wirksamkeit der Netzmittellösung angenommen, was durch eigene Messungen an einer Reihe von Netzmitteln bestätigt werden konnte (5).

4. Diffusion des Netzmittels an die Oberfläche.

Wenn man in der geneigten Kapillare nicht nur die Zeit mißt, welche der Flüssigkeitsfaden für einen bestimmten, willkürlich ausgewählten Streckenabschnitt benötigt, sondern den zeitlichen Ablauf der Bewegung von Anfang an über eine größere Strecke verfolgt, so findet man für einen bestimmten Bereich zwischen der zurückgelegten Strecke u und der Zeit t die Beziehung

$$u \sim \sqrt{t}$$

Abb. 4 zeigt als Beispiel ein Diagramm, in dem für Na-Sulfobernsteinsäure-di-n-hexylester in einer Konzentration von 0,5 g/l für verschieden starkes Gefälle der Kapillare u gegen $\sqrt{t}$ aufgetragen ist.

Diese $\sqrt{t}$-Abhängigkeit legt die Annahme nahe, daß hier ein Diffusionsvorgang mit zeitlich veränderlichem Diffusions-Gefälle geschwindigkeitsbestimmend ist. Tatsächlich findet ja bei der Expansion eine Diffusion von Netzmittel-Molekülen aus dem Innern der Lösung an die Oberfläche statt, bei der Kompression in umgekehrter Richtung. Die Frage ist nur, ob dabei die freie Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist oder ob noch eine Aktivierungsenergie oder sonst irgend eine Hemmung hinzukommt. Auf Grund von Oberflächenspannungs-Zeitkurven ist vielfach angegeben worden (1), daß die Geschwindigkeit, mit der die Netzmittelmoleküle an der Oberfläche adsorbiert werden, um Größenordnungen kleiner sei, als bei freier Diffusion zu erwarten wäre. Bartholemé und Schäfer (2) hingegen schließen, ebenfalls aus der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung, daß keine Potentialschranken zu überwinden sind. Es wurde deshalb versucht festzustellen, ob man bei den Kapillarenversuchen zu einer Übereinstimmung zwischen dem Anstieg der Geraden im $u - \sqrt{t}$-Diagramm und der Diffusions-Theorie gelangen kann. Bei den bis jetzt beschriebenen Versuchen in der Kapillare stört allerdings der Umstand, daß sich die Einflüsse der Expansion und der Kontraktion an den beiden Menisken überlagern. Daher wurden weitere Versuche mit einer Methode ausgeführt, bei der nur mit einem und zwar zurückweichenden Meniskus gearbeitet wird.

Die Apparatur ist in Abb. 5 schematisch dargestellt. Zu einer Messung wird zunächst unter Anheben des Gefäßes die Lösung in die Kapillare eingesaugt; dann wird das Gefäß auf den Tisch T gesetzt. In demselben Augenblick wird die Stoppuhr in Gang gesetzt. Die Niveaudifferenz h muß größer sein als die Steighöhe der Flüssigkeit in der senkrecht gestellten Kapillare; dann weicht der Meniskus zurück. Von Teilstrich zu Teilstrich der Skala wird die Zeit notiert. Die Höhe h wird mit einem Kathetometer gemessen.

Zur Theorie des Vorganges sei kurz folgendes ausgeführt (Abb. 6): Durch die Niveaudifferenz h ist ein bestimmter dynamischer Wert der Oberflächenspannung σ vorgegeben, und zwar entsprechend der

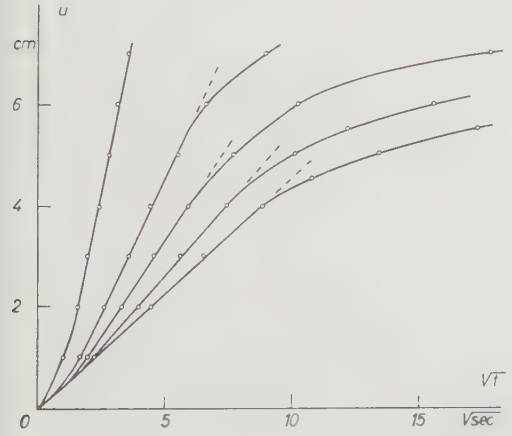


Abb. 4. Strecke u gegen $\sqrt{t}$ in der geneigten Kapillare für Na-Sulfobernsteinsäure-di-n-hexylester 0,5 g/l bei verschiedenem Gefälle

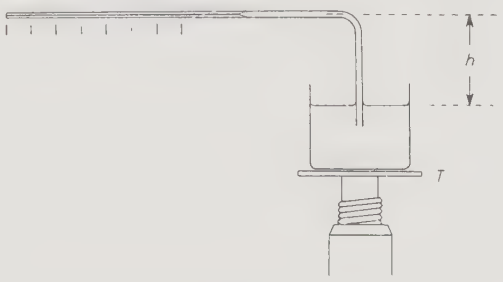


Abb. 5. Apparatur zur Messung der dynamischen Veränderlichkeit der Oberflächenspannung

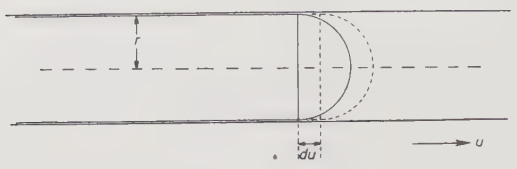


Abb. 6. In einer Kapillare zurückweichender Meniskus

Steighöhenformel $\sigma = {}^1/_2\, r \cdot \varrho \cdot h \cdot g$, wobei r der Kapillarenradius, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und g die Gravitationskonstante ist. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit, mit welcher der Meniskus zurückweicht, sich so einstellt, daß durch die Expansion eine Zunahme der Oberflächenspannung gegenüber dem Gleichgewichtswert σ_o auf den durch $\sigma = {}^1/_2\, r \cdot \varrho \cdot h \cdot g$ gegebenen Wert eintritt. Der Strömungswiderstand der Lösung in der Kapillare kann, außer am Beginn jeder Messung, praktisch vernachlässigt werden. Wenn der Meniskus in der Zeit dt um die Strecke du vorrückt, wird ein Flächenstück der Größe $2\,\pi\, r \cdot du$ neu gebildet. Da zu dem während des Versuches konstanten Wert von σ auch eine konstante Oberflächenkonzentration Γ des Netzmittels gehört, müssen $dZ = 2\,\pi\, r \cdot \cdot du \cdot \Gamma$ Moleküle aus dem Innern während der Zeit dt nachdiffundieren. Dieser Diffusionsvorgang wird sich praktisch nur am Meniskus abspielen, nicht aber an dem am Glas haftenden Flüssigkeitsfilm, da der Diffusionsweg durch den Film hindurch zu lang ist. Der Meniskus wird näherungsweise als halbkugelförmig angesehen; seine Oberfläche beträgt $\Phi = 2\,\pi\, r^2$. Also beträgt die Zahl der Moleküle, die pro cm² in der Zeit dt nachdiffundieren müssen

$$dS = \frac{dZ}{\Phi} = \frac{du \cdot \Gamma}{r} \qquad [1]$$

Die Diffusion kommt durch eine Konzentrationsdifferenz $c_o - c_s$ zustande, wobei c_o die Konzentration im Innern und c_s diejenige Konzentration ist, die mit der dynamischen Oberflächenspannung σ im Gleichgewicht wäre und daher unmittelbar unter der Oberfläche herrscht (s. hierzu Ward und Tordai (8)). Dann gilt nach den Diffusionsgesetzen (s.z.B. Jost (3))

$$\frac{dS}{dt} = (c_o - c_s)\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \qquad [2]$$

Hierin ist D der Diffusionskoeffizient. Aus [1] und [2] ergibt sich

$$\frac{du}{dt} = r \cdot \frac{c_o - c_s}{\Gamma}\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

und hieraus durch Integration

$$u = 2\,r \cdot \frac{c_o - c_s}{\Gamma}\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{t} \qquad [3]$$

Die durch diese Gleichung geforderte $\sqrt{t}$-Abhängigkeit wird auch bei den Messungen mit der zuletzt beschriebenen Apparatur weitgehend bestätigt, wie Abb. 7 an Messungen mit Na-Sulfobernsteinsäure-di-n-hexylester zeigt. Die Abweichungen von der Linearität am Anfang der Kurven sind dadurch zu erklären, daß es eine Weile dauert, bis sich ein stationärer Zustand einstellt.

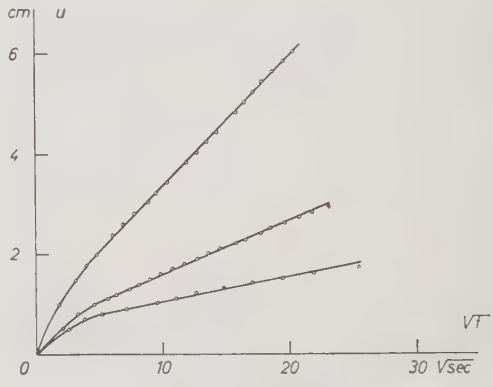


Abb. 7. u-$\sqrt{t}$-Diagramm für Na-Sulfobernsteinsäure-di-n-hexylester $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l für verschiedene Niveau-Differenzen h

Zur Ermittlung von c_s ist nach dem Vorhergehenden eine Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve erforderlich; sie wurde mit Hilfe der Vertikalplattenmethode erhalten. Aus derselben Kurve wurde auch mit Hilfe der Gibbsschen Gleichung die Oberflächenkonzentration Γ ermittelt.

Aus dem Anstieg der Geraden im u-$\sqrt{t}$-Diagramm kann nach Gleichung [3] der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Man darf allerdings von diesem Verfahren keine große Genauigkeit erwarten, da die Ableitung dieser Gleichung und die Ermittlung der Oberflächenkonzentration nach der Gibbsschen Gleichung mit gewissen Näherungen verbunden sind. Für Na-Sulfobernsteinsäure-di-n-hexylester liegen die erhaltenen Werte um $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec.

Leider sind keine unmittelbaren Diffusionsmessungen mit dieser Substanz bekannt. Da stets unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration gearbeitet wurde, wo derartige Substanzen sich wie starke Elektrolyte verhalten, kann der Diffusions-Koeffizient nach der Gleichung von Nernst

bgeschätzt werden. Man erhält dann
) ~ $9 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec. Die gefundenen Werte
nd also um rund eine Zehnerpotenz
leiner als die berechneten. Man kann wohl
araus schließen, daß eine, wenn auch ver-
ältnismäßig geringfügige, Hemmung zwi-
chen dem Innern der Lösung und der
berfläche besteht, die aber bei dem unter-
uchten Netzmittel nicht so groß ist, daß
ie die Geschwindigkeit der Adsorption
on Netzmittelmolekülen an der Ober-
läche um mehrere Größenordnungen be-
influßt. Die Frage, ob es sich hier um eine
lektrische Potentialschwelle oder um eine
terische Hinderung handelt, soll hier nicht
ehandelt werden. Eine Übersicht über die
ierüber bestehenden Anschauungen ist
on Sutherland (7) gegeben worden.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß mit
iner im Prinzip ähnlichen Apparatur auch
n der Grenzfläche Netzmittellösung/Öl
leichartige Änderungen der Grenzflächen-
spannung bei Expansion und Kontrak-
ion gefunden werden konnten.

Meiner Assistentin Fräulein Hildegard Schanze möchte ich für ihre verständnisvolle Mitarbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Bei den meisten praktischen Benetzungsvorgängen findet gleichzeitig eine Änderung der Grenzfläche flüssig-gasförmig statt. Daher spielt auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit neben den Grenzflächenenergien fest-gasförmig und fest-flüssig eine Rolle; diese kann in gewissen Fällen dominierend sein. Bei verdünnten Netzmittellösungen bewirkt eine Vergrößerung der Oberfläche eine vorübergehende Verminderung der Oberflächenkonzentration und damit eine Zunahme der Oberflächenspannung. Bei einer Verkleinerung der Oberfläche ist es umgekehrt. Zur Erzielung einer großen Benetzungsgeschwindigkeit ist es günstig, wenn diese dynamischen Änderungen der Oberflächenspannung möglichst klein sind.

Es wird ein Verfahren zur Messung der dynamischen Veränderlichkeit der Oberflächenspannung beschrieben, das auf dem Unterschied der Oberflächenspannungen an den beiden Menisken eines in einer Kapillare sich bewegenden Flüssigkeitsfadens beruht. Messungen mit einer Reihe von technischen Netzmitteln ergaben, daß die mit ihnen gemessenen Textilnetzzeiten mit der dynamischen Veränderlichkeit der Oberflächenspannung parallel gehen.

Weitere Versuche befaßten sich mit Beziehungen zwischen der dynamischen Veränderlichkeit der Oberflächenspannung und dem Diffusionskoeffizienten des Netzmittels. Es wurde der zeitliche Verlauf der Bewegung eines unter konstantem Druck in einer Kapillare unter Benetzung der Wand zurückweichenden Flüssigkeitsmeniskus gemessen. Nimmt man an, daß hierbei die freie Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, so erhält man aus den Versuchen Werte für den Diffusionskoeffizienten, die um rund eine Zehnerpotenz zu klein sind. Es wird daraus geschlossen, daß die Netzmittelmoleküle beim Übergang aus dem Innern an die Oberfläche der Lösung eine irgendwie geartete Hemmung, sei es eine elektrische Potentialschwelle oder eine sterische Hinderung, zu überwinden haben.

Schrifttum

1) Alexander, A. E. ,Trans. Faraday Soc. **37**, 15 (1941); A. E. Alexander und P. Johnson, Colloid Science (Oxford 1949), Vol. I, 529.

2) Bartholomé, E. und K. Schäfer, Melliand Textilber. **31**, 487 (1950).

3) Jost, W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases (New York 1952) S. 20—22.

4) Kling, W., Kolloid-Z. **115**, 37 (1949).

5) Lange, H., Kolloid-Z. **121**, 130 (1951).

6) Schwen, G., Melliand Textilber. **31**, 855 (1950).

7) Sutherland, K. L., Rev. Pure and Appl. Chem. **1**, 35 (1951).

8) Ward, A. F. H. und L. Tordai, J. Chem. Phys. **14**, 453 (1946).

Diskussion

H. Erbring (Köln). Die vom Vortragenden angewandte Methode steht m. E. in enger Beziehung zu einer von W. Haller bereits vor mehreren Jahren angewandten. Haller wollte die Benetzungsspannung messen, indem er die Verschiebungsgeschwindigkeit eines Meniskus in einer horizontalen Kapillare gleichfalls bei variierendem Druck maß. Ich nehme an, daß dem Vortragenden diese Arbeit, die in der Kolloid-Zeitschrift publiziert ist, bekannt sein wird. Oder bestehen grundlegende Unterschiede zwischen beiden Methoden?

H. Umstätter (Berlin-Dahlem). Ich möchte darauf hinweisen, daß Signer und Berneis in einer Arbeit ein ähnliches Gerät für einen ganz ähnlichen Zweck verwendet haben. Bei diesen wurde die Oberflächenspannung durch zwei gleichstark gekrümmte Menisken in einer K. P.-G.-Röhre aufgehoben. Hierbei zeigt sich, daß apparativ bedingte Meßfehler dadurch auftreten können, die von ihrer Länge und dem Radius abhängen. Wir verwenden diese Apparatur seit Jahren für ähnliche Zwecke und konnten im Anschluß an die Arbeit von Signer und Berneis rechnerisch zeigen, daß diese Fehler erst merkbar werden, wenn der Radius kleiner wird als ein bestimmtes Vielfaches der an der Wand haftenden Schicht (Dicke). Ich habe daher den Eindruck, daß die Effekte in Ihren Versuchen so groß sind, daß die Fehler innerhalb der Streuungen in Ihren Versuchen bleiben. Es ist aber vielleicht interessant, diese Arbeiten zu beachten.

W. Meskat (Leverkusen). Die von Herrn Umstätter gemachten Ausführungen bezügl. des Signerschen Viskosimeters können leicht zu Mißverständnissen Anlaß geben. Ein Viskosimeter hat nur dann Anspruch auf diese Kennzeichnung, wenn bei der Messung der Viskosität alle anderen Einflußgrößen zumindest klein von der ersten Ordnung werden. Bei dem von Signer beschriebenen Viskosimeter kann jedoch der Einfluß der Oberflächenspannung den Viskositätseinfluß sogar überwiegen. In diesem Fall würde ich also nicht mehr von einem Viskosimeter sprechen.

E. Deeg (Würzburg). Bezüglich der Kraft, die das Netzmittel in die Grenzfläche zieht, darf ich Sie vielleicht auf eine theoretische Untersuchung der Scherbenbildung beim Schlicker-Gießprozeß aufmerksam machen, die kürzlich im M. P. I. für Silikat-

forschung durchgeführt wurde. Zur Einführung einer speziellen Randbedingung mußten wir Diffusion unter Einwirkung einer äußeren Kraft betrachten. Diese Kraft führten wir als „Flächenkraft" ein. Die Veröffentlichung finden Sie im Heft 6 der Ber. d. DKG 1953 bzw. voraussichtlich im Heft 10 der Z. angew. Physik 1953.

Schlußwort: Lange.

Zu den Versuchen von Haller besteht nur eine äußere Analogie hinsichtlich der Apparatur. Benetzungsspannungen kann man nur messen, wenn ein endlicher Randwinkel besteht, also keine vollständige Benetzung eintritt. Bei den hier beschriebenen Versuchen ist hingegen vollständige Benetzung eine notwendige Voraussetzung. Haller hat lediglich deshalb den Druck variiert, um durch Bewegung des Meniskus zufällige Benetzungshemmungen auszuschalten und auf die Geschwindigkeit Null zu extrapolieren, während bei den vorliegenden Messungen die Druckabhängigkeit gerade das Wesentliche ist.

Signer und Berneis[1]), deren Arbeit mir zur Zeit des Vortrages unbekannt war, haben eine geneigte Kapillare als Viskosimeter benutzt. Sie zeigten, daß bei manchen Lösungen dynamische Änderungen der Oberflächenspannung an den Menisken auftreten und bei den Viskositätsmessungen berücksichtigt werden müssen.

[1]) Makromol. Ch. **8**, 268 (1952)

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Zur Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren

Von Ernst Jenckel

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1954)

Das plastisch-elastische Verhalten der meisten Stoffe, insbesondere auch der hochmolekularen Stoffe, ist viel komplizierter, als es die einfache Maxwellsche Gleichung

$$\frac{ds}{dt} = G \cdot \frac{d\gamma}{dt} - \frac{s}{\tau} \qquad [1]$$

(s = Spannung, G = Schubmodul, γ = Verformung, τ = Relaxationszeit) erwarten läßt. Man kann die Beobachtungen vernünftig wiedergeben, wenn man annimmt, daß im Material verschiedene sogenannte Bindungsmechanismen mit verschiedenen Werten des Schubmoduls und der Relaxationszeit nebeneinander wirksam sind. Die Übersicht und auch die Berechnung über das zu erwartende plastisch-elastische Verhalten wird sehr durch die Verwendung von Modellen erleichtert. Diese bestehen für jeden Bindungsmechanismus aus einem Kolben, der in einem Zylinder mit Reibung gleitet (Dämpfungskolben) und einer rein elastisch wirkenden Feder. Auf die Verwendung solcher Modelle und die Berechnung des plastisch-elastischen Verhaltens ist in dieser Zeitschrift kürzlich ausführlich eingegangen worden (1). Zur vollständigen Beschreibung des plastisch-elastischen Verhaltens wäre es nötig, die Abhängigkeit von der Temperatur, von der Frequenz bzw. der Zeitdauer und von dem Ausmaß der Verformung oder Auslenkung anzugeben. Von der letzteren Abhängigkeit soll hier überhaupt nicht die Rede sein; es wird vielmehr angenommen, daß alle Verformungen und Verformungsgeschwindigkeiten proportional der Spannung ablaufen. Auf die Abhängigkeit von der Frequenz sei am Schlusse dieser Arbeit kurz hingewiesen. Hauptsächlich wird sich aber der folgende Beitrag mit der Abhängigkeit von der Temperatur beschäftigen. Weiter wollen wir uns an dieser Stelle im wesentlichen auf die Dämpfung von freien Schwingungen beschränken. Was die Auswertung von Versuchen anlangt, so darf in bezug auf die frühere Darstellung daran erinnert werden, daß wir die Elastizitätsmoduli bzw. die Direktionskräfte der Federn in unserem Modell als temperaturunabhängig angesetzt haben. Soweit die Elastizitätsmoduli energetischer Natur sind, also auf den Veränderung der Atomabstände oder der Winkel beruhen, ist das sicher gerechtfertigt und auch experimentell begründet, z. B. in der linearen (nicht nur proportionalen) Abhängigkeit der Spannung des Kautschuks von der Temperatur bei konstanter Verformung. Soweit der Elastizitätsmodul statistischer Natur ist, steigt er bekanntlich proportional mit der absoluten Temperatur an. Dieser Anstieg fällt jedoch zahlenmäßig nicht sehr ins Gewicht, zumal der statistische E-Modul ohnehin etwa 100mal kleiner ist als der energetische. Dagegen ist die Relaxationszeit als Kenngröße einer Geschwindigkeit außerordentlich abhängig von der Temperatur. Wir werden im folgenden die zu erwartende Abhängigkeit nach

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{A}{RT}} \qquad [2]$$

nnehmen. (τ_0 = eine temperaturunabhängige Konstante, A = Aktivierungswärme). Zunehmende Temperatur bedeutet daher stets Abnahme der Relaxationszeit. Bei hinreichend tiefer Temperatur sind alle Relaxationszeiten unendlich groß, und infolgedessen verhält sich der Stoff rein elastisch. Bei hinreichend hoher Temperatur sind alle Relaxationszeiten sehr kurz, elastische Effekte sind in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht mehr meßbar, und das Material verhält sich rein viskos. Bei mittleren Relaxationszeiten können verschiedene Fälle eintreten; beispielsweise kann bei zwei Bindungsmechanismen die eine Relaxationszeit noch unendlich groß, die andere merklich, oder die eine merklich und die andere sehr kurz, oder beide merklich sein. Die Auswertung von Beobachtungen läuft dann darauf hinaus, zunächst den Typ des Modells, d.h. die Anzahl der nebeneinander wirkenden Bindungsmechanismen aus dem Charakter der Kurve Schwingungsdämpfung/Temperatur zu entnehmen. Als Nächstes ist dann der gesamte E-Modul bzw. die gesamte Direktionskraft des Modells aus der Schwingungsdauer bei hinreichend tiefer Temperatur (rein elastisches Verhalten) zu berechnen und der Modul bzw. die Direktionskraft eines einzelnen Bindungsmechanismus aus der Schwingungsdauer bei hinreichend hoher Temperatur. Über ein weiteres Verfahren vgl. w. u. Zur Ermittlung der Relaxationszeit muß man für verschiedene Teile der Temperaturkurve verschiedene Näherungen anwenden. Diese Näherungen benutzen entweder das einfache Modell oder das Modell mit einem plastisch-elastischen und einem rein elastischen Mechanismus und laufen immer darauf hinaus, daß entweder die eine Relaxationszeit noch unendlich ist oder die andere praktisch gleich 0 geworden ist. In diesem Falle ergeben sich verhältnismäßig einfache Formeln, die eine leichte Auswertung auf die zugehörigen τ-Werte gestatten. Im Temperaturbereich, in dem zwei (oder mehr) Relaxationszeiten merklich sind, bleibt nur übrig, wie w. u. noch ausgeführt wird, mit vorgegebenen Relaxationszeiten zu rechnen und mit dem Versuchsergebnis zu vergleichen. In diesem Bericht soll nur die Dämpfung der Schwingungen besprochen werden; wir haben hierzu Torsionsschwingungen verwandt und weiter auch die sogenannte Rückprallelastizität gemessen, die ebenfalls eine Dämpfungsmessung darstellt.

2. *Experimentelle Anordnung*

Zur Messung der Torsionsschwingung verwandten wir zuletzt den in Abb. 1 wiedergegebenen Apparat (2). Für die Rückprallelastizität verwandten wir das in Abb. 2 skizzierte Gerät (3). Wir fassen den Vorgang beim Rückprall der Kugel als eine Dehnungsschwingung auf: beim Aufprall wird das Material zusammengepreßt und dehnt sich anschließend wieder aus. In dieser Halbwelle tritt bereits eine Dämpfung ein, die dazu führt, daß die Kugel nicht wieder auf die ursprüngliche Höhe zurückgeschleudert wird.

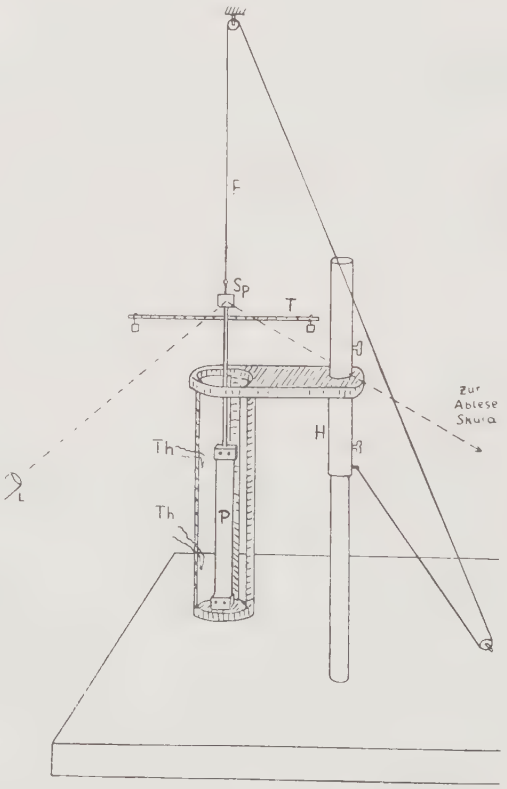


Abb. 1. Torsionspendel zur Messung der Dämpfung von Torsionsschwingungen

L = Lichtquelle, Sp = Spiegel, T = Joch zur Aufnahme der Trägheitsmomente, H = vertikal verschiebbare Hülse, F = Perlonfaden, Th = Thermoelemente, P = Probekörper

3. *Versuchsergebnisse*

a) Die Dämpfungs-Temperaturkurve im allgemeinen

Wir besprechen jetzt einzelne Versuchsergebnisse. Der allgemeine Typ von Dämpfungs-Temperaturkurven ist etwa der in Abb. 3 wiedergegebene, der sich u.a. auf die Dämpfung von Torsionsschwingungen

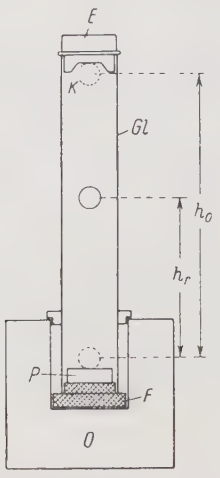


Abb. 2. Die Apparatur für die Kugelfallmethode
E = Elektromagnet, K = Stahlkugel, Gl = Glasrohr, P = Probekörper, F = Eisenfassung, O = Heizofen, h_0 = Fallhöhe, h_r = Rücksprunghöhe

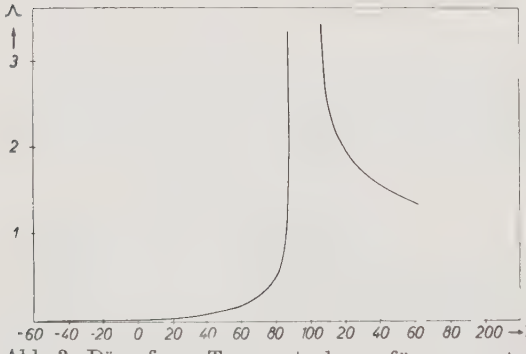


Abb. 3. Dämpfungs-Temperaturkurve für unvernetztes Polystyrol

des Polystyrols bezieht. Diesem Bilde entspricht Abb. 4, in der die Rückprallelastizität in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben ist (3). Die Angaben der beiden Abbildungen sind sozusagen zueinander reziprok. Geringer Dämpfung entspricht ein hoher Rückprall und umgekehrt. Die Rechnung ergibt den Zusammenhang

$$h_r = h_0 \cdot e^{-\Lambda} \qquad [3]$$

(h_r und h_0 = Rückprall- bzw. Fallhöhe,

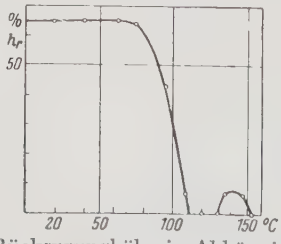


Abb. 4. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für unvernetztes Polystyrol (Kugeldurchmesser 7 mm, Kugelgewicht G = 1,4 g)

Λ = Dämpfung). Charakteristisch ist ein ausgeprägtes Maximum oder, wie in unserem Beispiele, sogar ein Bereich, in dem die Schwingung aperiodisch, die Dämpfung also unendlich groß wird.

Wir ermitteln zunächst den Typ des zugehörigen Modells. Wenn man voraussetzt, daß die E-Moduli temperaturunabhängig sind und die Relaxationszeiten auf jeden Fall monoton mit steigender Temperatur abfallen, so läßt sich das Kurvenbild der Abb. 3 nur wiedergeben, wenn man annimmt, daß im Material ein plastisch-elastischer und ein rein elastischer Bindungsmechanismus nebeneinander wirken (vgl. hierzu die frühere Darstellung) (1). Für das entsprechende Modell wurde früher die Kurzbezeichnung „$1^1/_2$faches Maxwellsches Modell" eingeführt. Die Kurve der Abb. 4 erstreckt sich bis zu einer ein wenig höheren Temperatur. Man sieht, daß bei der höchsten Temperatur die Dämpfung wieder sehr groß wird, die Rückprallelastizität sehr klein. Will man auch dieses letztere Ansteigen der Dämpfung (Abfall der Rückprallelastizität) wiedergeben, so muß man annehmen, daß zwei plastisch-elastische Bindungsmechanismen nebeneinander wirken, mit anderen Worten: ein „doppeltes Maxwellsches Modell" zu verwenden ist. Die Verwendung des doppelten Maxwellschen Modells bedeutet keinen Widerspruch zu der vorigen Verwendung eines $1^1/_2$fachen Modells, vielmehr ist nur bei den höchsten Temperaturen die 2. Relaxationszeit von ihrem sehr großen Wert auf einen merklichen Wert abgesunken. Damit ist also der Typ des Modells bestimmt. Wir bestimmen jetzt die E-Moduli. Aus der Schwingungsdauer bei sehr tiefer Temperatur findet man nach der Formel

$$D_{ges} = \frac{4\pi^2 \Theta}{\vartheta_0^2} \qquad G_{ges} = D_{ges} \cdot \frac{2\,l}{\pi\, r^4} \qquad [4]$$

den Gesamt-G-Modul. (Θ = Trägheitsmoment, ϑ_0 = Schwingungsdauer bei tiefer Temperatur, l und r: Länge und Radius der fadenförmigen Probe). Aus Rückprallversuchen kann man diese Angabe nicht erhalten, sondern muß den Modul durch besondere statische Versuche, Messung der Spannungsrelaxation oder Messung der Kriechkurve, ergänzen (5).

Zur Bestimmung der Teilmoduli G_1 und G_2 ergeben sich, wenn wir ein Zweiermodell zugrunde legen, zwei Möglichkeiten. Wir wollen den Mechanismus, der bei der gleichen Temperatur den kleineren Wert der

Relaxationszeit hat, mit dem Index 1 kennzeichnen und entsprechend den Mechanismus mit der größeren Relaxationszeit mit dem Index 2. (Daher wird also das plastische Verhalten bei tieferer Temperatur hauptsächlich durch den Mechanismus Nr. 1 bestimmt, bei höherer Temperatur durch den Mechanismus Nr. 2.) Man kann zunächst bei hinreichend hoher Temperatur die Schwingungsdauer ϑ_o' bestimmen, aus dieser ergibt sich wiederum die Direktionskraft und der Schubmodul nach der Formel

$$D_2 = \frac{4\pi^2 \Theta}{\vartheta_o'^2} \qquad G_2 = D_2 \cdot \frac{2\,l}{\pi \cdot r^4} \qquad [5]$$

Bei hinreichend hoher Temperatur ist τ_1 fast gleich 0 geworden. Der Mechanismus Nr. 1 wird daher elastisch gar nicht beansprucht. Andererseits soll jedoch τ_2 noch unendlich groß sein. Es muß daher das Verhalten rein elastisch und die Dämpfung gleich 0 sein. Im allgemeinen gehorchen die Dämpfungskurven hinreichend dieser Bedingung. Man kann jedoch auch, insbesondere dann, wenn kein aperiodischer Bereich ($\Lambda = \infty$) beobachtet wird, sondern nur ein meßbares Dämpfungsmaximum, die Dämpfung dieses Maximums zur Bestimmung des Verhältnisses D_1/D_2 bzw. G_1/G_2 heranziehen. Zahlenrechnungen mit vorgegebenen Werten von D_1 und D_2 zeigen nämlich, daß diese maximale Dämpfung unabhängig von der Relaxationszeit folgendem einfachen Zusammenhange gehorcht.

$$\Lambda_{max} = 0{,}08 + 1{,}24\,\frac{D_1}{D_2} \qquad [6]$$

Kennt man auf diese Weise das Verhältnis der Direktionskräfte bzw. der Moduli und außerdem die Summe dieser beiden Größen, so kann man natürlich auch die Einzelwerte angeben.

Zur Ermittlung der Relaxationszeit benutzen wir einen früher — Gl. [9b] und [9c] in (5) — angegebenen Zusammenhang zwischen der Dämpfung als Funktion von den Direktionskräften bzw. den Moduli und der Relaxationszeit.

$$\Lambda = f\left(\frac{D_1}{D_2}; \tau_1\right)$$

Auf diesem Wege läßt sich also für jede Temperatur die zugehörige Relaxationszeit aus der gemessenen Dämpfung ermitteln. Indem man nun den Logarithmus der Relaxationszeit gegen die zugehörige reziproke absolute Temperatur aufträgt, also indem man Gl. [2] anwendet, sollte man eine Gerade erhalten. Das ist, weil in diesem Bereiche die Einfriertemperatur liegt, also die Schmelze zum Glase erstarrt, nicht der Fall, worauf jedoch weiter unten an einem anderen Beispiel noch ausführlich eingegangen wird.

Zusammenfassend darf man sagen:

Der allgemeine Charakter der Dämpfungskurve in Abhängigkeit von der Temperatur wird richtig wiedergegeben, wenn der G-Modul temperaturunabhängig und die Relaxationszeit monoton mit der Temperatur abfallend angenommen wird, wie bei allen reziproken Geschwindigkeitskonstanten.

Hier wird also darauf verzichtet, den sogenannten dynamischen E-Modul einzuführen. Dieser entspricht weder dem gesamten Modul noch einem Teil-Modul im Sinne dieser Arbeit, sondern ist eine Größe, in der elastische Kenngrößen (Elastizitätsmoduli) und plastische Kenngrößen (Relaxationszeiten) miteinander vermischt sind. Über Einzelheiten vergleiche (6).

b) Einfluß einer Hauptvalenzvernetzung (3, 7)

Wir haben ein Polystyrol untersucht, welches in bekannter Weise mit Divinylbenzol vernetzt war. Abb. 5 stellt die Schwingungsdämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur für verschieden hoch vernetzte Mischpolymerisate dar. Abb. 6 gibt die Rückprallelastizität für vernetzte Polystyrole und Abb. 7 für vernetzte Polymethacrylester wieder, letztere vernetzt mit Maleinsäurediallylester. Allen drei Abbildungen ist gemeinsam, daß der Kurventeil bei Temperaturen unterhalb des Dämpfungsmaximums, Rückprallminimums, un-

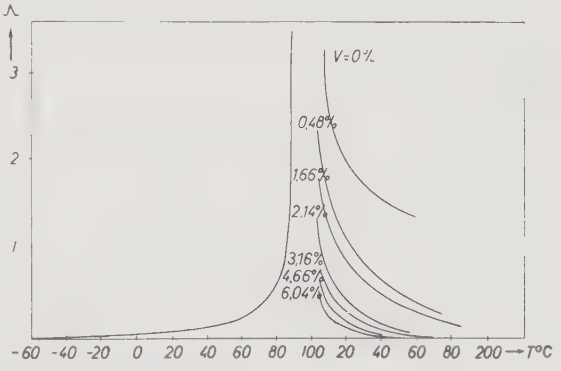


Abb. 5. Dämpfungskurven von Polystyrol, welches mit 0,48%, 1,66%, 2,14%, 3,16%, 4,66% und 6,04% Divinylbenzol vernetzt war

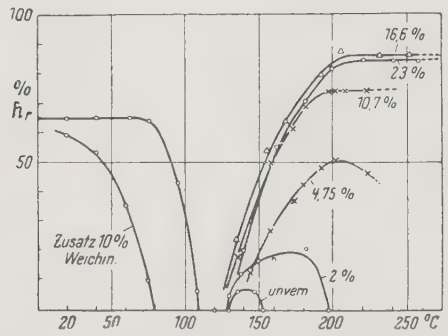


Abb. 6. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für weichgemachtes und mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol (⌀ 7 mm, $G = 1{,}4$ g)

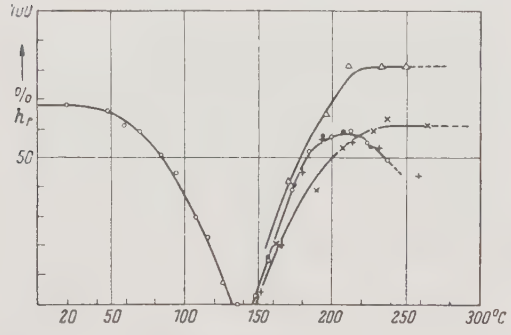


Abb. 7. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für Polymethacrylsäuremethylester, vernetzt und unvernetzt (⌀ 7 mm, $G = 1{,}4$ g) ⊙⊙⊙ unvernetzt △△△ vernetzt mit 9% Divinylbenzol, ▽▽▽ mit 4,6% Divinylbenzol, × × × mit 11,3% Maleinsäurediallylester, +++ mit 1,08% Maleinsäurediallylester

abhängig von der Vernetzung ist. Die unterschiedliche Vernetzung macht sich dagegen stark bemerkbar bei Temperaturen oberhalb des Dämpfungsmaximums. Hierbei tritt ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Polystyrol und dem Polymethacrylester zutage. Während nämlich in den Rückprallversuchen mit Polystyrol auf der rechten Kurvenhälfte für das chemisch unvernetzte Polystyrol nur ein sehr niedriges Maximum (entsprechend einem sehr hohen Dämpfungsminimum in Abb. 6) zu beobachten ist, beobachtet man in chemisch unvernetztem Polymethacrylester schon ein verhältnismäßig hohes Dämpfungsmaximum. Man beobachtet weiter, daß geringe Zusätze an Vernetzer an Polymethacrylester keine Wirkung haben, man muß mindestens 5 % Vernetzer zugeben, um eine Erhöhung der schon im reinen Polymerisat beobachteten Rückprallkurve zu erreichen. Die Kurven der Abb. 5, 6 und 7 weisen wiederum auf das $1^1/_2$fache Modell hin. Wertet man die Kurven in bezug auf den G-Modul aus, so findet man, daß ein Teilmodul G_1 unabhängig von der Vernetzung ist. Der Modul G_2 dagegen steigt proportional mit der absoluten Temperatur an (Abb. 8). Er gibt sich dadurch als statistischer Modul nach bekannten Vorstellungen zu erkennen. Es sei darauf hingewiesen, daß dieser Modul G_2 nicht nur linear, sondern proportional mit der absoluten Temperatur ansteigt. Auch in statischen Versuchen der Spannungsrelaxation haben wir früher gefunden, daß der Gesamtmodul in Teilmoduli zerlegt werden kann, und zwar mit Hilfe der unterschiedlichen Spannungsrelaxation bei verschiedenen Temperaturen; dabei findet man einen Teilmodul, der wiederum proportional — und nicht nur linear — mit der absoluten Temperatur ansteigt. Bestimmt man die

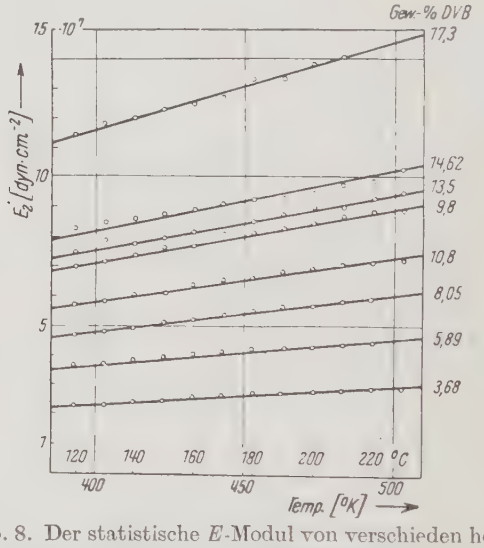


Abb. 8. Der statistische E-Modul von verschieden hoch vernetzten Polystyrolen in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur

Die Geraden schneiden sich bei $T = 0$ und $E_2 = 0$

Relaxationszeit in dem zugrundegelegten $1^1/_2$fachen Maxwellschen Modell und trägt ihren Logarithmus gegen die reziproke Temperatur auf, so findet man die Darstellung in Abb. 9 und Abb. 10. Die Kurven zeigen einen Knick bei der Einfriertemperatur, gehorchen aber oberhalb und unterhalb dieser Temperatur jedesmal der Gl. [2], nur mit unterschiedlicher Aktivierungswärme. Hierauf wird gleich noch weiter eingegangen werden.

In molekularer Hinsicht kommt man zu folgendem Bilde: Der Mechanismus Nr. 1 bezieht sich auf die Hauptvalenzkräfte, die zwischen den Atomen einer Kette, und die Nebenvalenzkräfte, die zwischen den Ato-

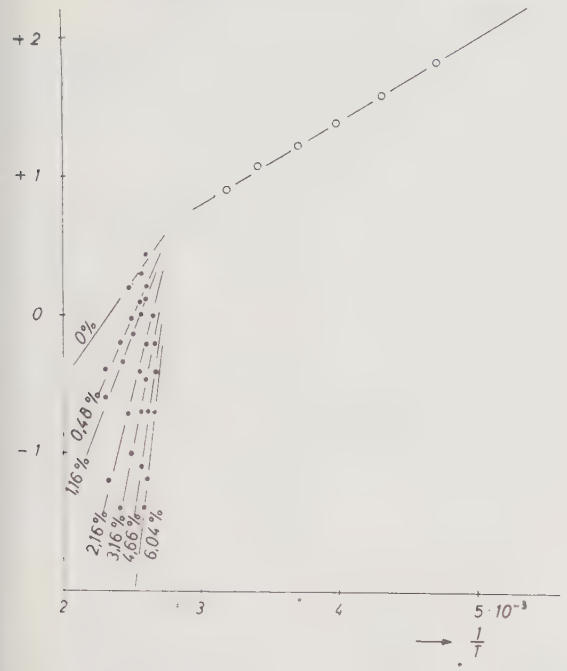


Abb. 9. Relaxationszeit aus der Dämpfung von Torsionsschwingungen an mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol Ordinate: τ in willkürlichen Einheiten

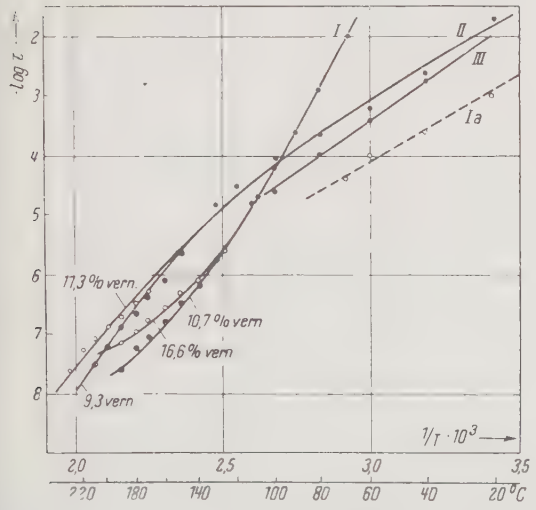


Abb. 10. Die berechneten Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur
Kurve I: Polystyrol; Kurve Ia: Polystyrol + 10% Nitrobenzol; Kurve II: PMA-Ester; Kurve III: Polyvinylchlorid; ... unvernetzte Stoffe

men verschiedener Ketten wirken. Der Modul G_1 wird bewirkt durch die Verzerrung dieser Atomabstände. Die Relaxationszeit τ_1 gibt die Verschieblichkeit der Atome, vielleicht auch der Grundmoleküle gegeneinander wieder, wobei schließlich die Normallage wieder erreicht wird. Dieser Mechanismus ist verständlicherweise ganz unabhängig von dem mehr oder weniger großen Zusatz an Vernetzer, wenigstens solange dieser eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Der Mechanismus Nr. 2 wird gebildet durch das weitmaschige Netzwerk. Sein Modul stellt in bekannter Weise die Tendenz der mehr oder weniger gestreckten Netzbögen dar, in den ungeordneten Zustand zurückzukehren. Die zugehörige Relaxationszeit τ_2 konnte in diesen Versuchen nicht bestimmt werden. Immerhin gibt sich ihre Existenz bei den höchsten Temperaturen durch einen Anstieg der Dämpfung bzw. einen Rückgang der Rückprallelastizität zu erkennen. Der Wert von τ_2 wird wesentlich durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Kette im Netzbogen irgendwo zerreißt.

c) Einfluß einer teilweisen Kristallisation (4)

Weiterhin haben wir nach der Methode der Torsionsschwingungen ein teilweise kristallisierendes Polymeres, nämlich das Polyurethan aus Hexandiisocyanat und Butandiol, Igamid U, untersucht. Hieran läßt sich gut der Einfluß der Verstreckung und der thermischen Vorgeschichte untersuchen. Die für diese Untersuchung nötigen Fäden wurden selbst durch Auspressen der Schmelze durch eine Düse und Erkalten im Luftstrom hergestellt. Abb. 11 gibt die Ergebnisse der Dämpfung an in Abhängigkeit von der Temperatur für Proben, die nicht verstreckt wurden, aber bei verschieden hohen Temperaturen zuvor getempert waren. Alle Proben zeichnen sich durch ein Maximum in der Nähe von 40° und ein Minimum bei etwa 150° aus. Abb. 12 stellt

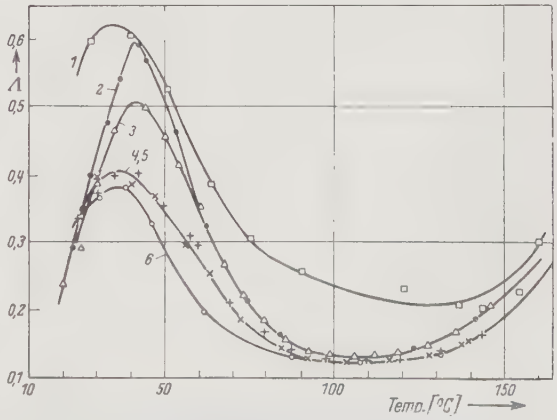


Abb. 11. Λ in Abhängigkeit von der Temperatur für unverstrecktes und verschieden stark getempertes Polyurethan

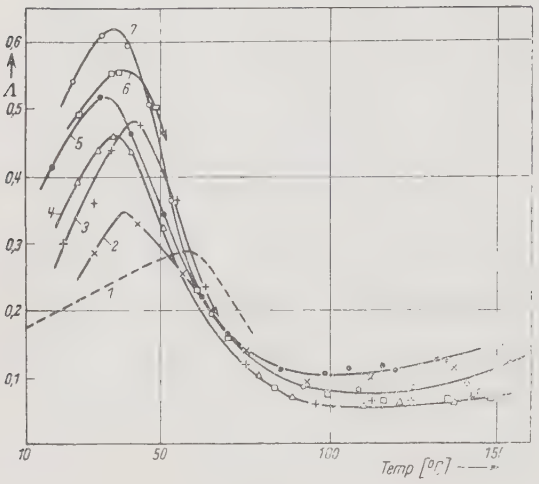


Abb. 12. Λ in Abhängigkeit von der Temperatur für verstrecktes und verschieden stark getempertes Polyurethan

Werte dar, die an Proben gewonnen wurden, die zunächst verstreckt wurden und erst dann der Temperbehandlung unterworfen waren. Die Kurven haben den gleichen Charakter. Es besteht jedoch ein charakteristischer Unterschied zwischen Abbildung 11 und Abb. 12 darin, daß mit steigender Temperatur der thermischen Vorbehandlung das Maximum in Abb. 11 sinkt, dagegen in Abb. 12 ansteigt. In den Abbildungen ist das durch einen eingezeichneten Pfeil angedeutet*).

Die Schwingungsdauer ist bei hinreichend tiefer Temperatur in jeder Versuchsreihe konstant und auch in den beiden Versuchsreihen nicht weit voneinander verschieden. Daher ist der Gesamtmodul in allen Versuchen etwa gleich, er beträgt für die Versuche der Abb. 11: $G_1 + G_2 = 14{,}7 \cdot 10^9$ [dyn cm^{-2}] und für die Versuche der Abb. 12: $G_1 + G_2 = 7{,}5 \cdot 10^9$ [dyn cm^{-2}]. Unterteilt man jedoch den Gesamtmodul in G_1 und G_2, so findet man, daß für die Reihe der Abb. 11 mit steigender Temperatur der thermischen Vorbehandlung G_1 abnimmt, G_2 zunimmt. Für die Versuche der Abb. 12 gilt gerade das Umgekehrte. Ermittelt man die Relaxationszeit τ_1 (nur diese läßt sich bestimmen, zur Bestimmung von τ_2 genügen die Versuche nicht), so findet man τ_1 in jeder Versuchsreihe unabhängig von der thermischen Vorbehandlung. Auch zwischen den beiden Versuchsreihen sind die τ-Werte nicht sehr verschieden, insbesondere haben sie den gleichen Temperaturkoeffizienten, also die gleiche Aktivierungswärme (Abb. 13). Man darf vielleicht die Mechanismen Nr. 1 und Nr. 2 mit dem glasigen und dem kristallinen Anteil im Material in Verbindung bringen. In den unverstreckten Proben ist der glasige Anteil verhältnismäßig groß. Durch Tempern nimmt er ab, indem die Kristallisation fortschreitet. In umgekehrter Richtung ändert sich der durch G_2 charakterisierte kristalline Anteil. Umgekehrt müßte man in dieser Vorstellung annehmen, daß in den gestreckten Proben, eben durch das Recken, ein verhältnismäßig hoher kristalliner Anteil entstanden ist. Tempert man jetzt, so geht der kristalline Anteil zurück, der glasige Anteil nimmt zu unter entsprechender Veränderung der Elastizitätsmoduli. Daß,

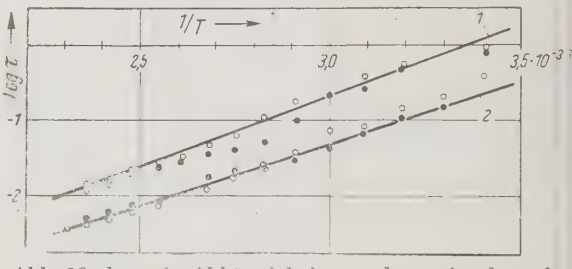


Abb. 13. log τ in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur für verstrecktes und unverstrecktes Polyurethan
1. ○ aus Abb. 12 Kurve 2; ● aus Abb. 12, Kurve 7;
2. ○ aus Abb. 11, Kurve 1; ● aus Abb. 12, Kurve 6.

wenn überhaupt diese Deutung richtig ist, der Mechanismus Nr. 1 mit dem glasigen Anteil, der Nr. 2 mit dem kristallinen Anteil verbunden werden muß, ersieht man schon daraus, daß die innere Beweglichkeit im glasigen bzw. geschmolzenen Anteil auf jeden Fall größer ist als im kristallinen. In der Tat geht die Relaxationszeit τ_1 in dem hier betrachteten Temperaturbereich durch merkliche Werte, während τ_2 noch sehr groß ist und erst bei den höchsten Temperaturen anfängt, merklich zu werden.

d) Der Einfluß der glasigen Erstarrung (2)

Eine weitere Untersuchung beschäftigte sich, wieder mit Hilfe der Methode der Dämpfung von Torsionsschwingungen, mit dem Polymethacrylsäuremethylester. Hier wurde die glasige Erstarrung und die Einfriertemperatur besonders deutlich. Vorweg mag auf das Wesen der Einfriertemperatur eingegangen werden. Bekanntlich beob-

*) Diese charakteristische Kurvenform erhält man auch in der Kurve der Rückprallelastizität, wovon wir uns allerdings nur bei einer einzigen unverstreckten und ungetemperten Probe überzeugt haben.

achtet man in den Schmelzen einen verhältnismäßig großen Wert des Temperaturkoeffizienten des Volumens (Ausdehnungskoeffizient) und der Enthalpie (spezifische Wärme), während dieselben Größen im Glaszustande verhältnismäßig klein sind. Das führt also dazu, daß das Volumen oder die Enthalpie, aufgetragen gegen die Temperatur, einen Knick bei der Einfriertemperatur aufweist, und daß die entsprechenden Temperaturkoeffizienten, nämlich der Ausdehnungskoeffizient und die spezifische Wärme, bei der Einfriertemperatur einen Sprung aufweisen, derart, daß bei tiefer Temperatur kleine Werte und bei höherer Temperatur größere Werte beobachtet werden. In der gleichen Weise dürften sich auch die Temperaturkoeffizienten anderer Eigenschaften, jedenfalls der Relaxationszeit, bei der Einfriertemperatur ändern. So ist also, was die Relaxationszeit anlangt, ein kleiner Temperaturkoeffizient im Glaszustand und ein großer im Zustande der Gleichgewichtsschmelze zu erwarten, mit anderen Worten: im ersteren Falle eine kleine Aktivierungswärme, im zweiten Falle eine große Aktivierungswärme. Bei Temperaturen ein wenig unterhalb der bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit beobachteten Einfriertemperatur gelingt es noch durch längeres Tempern, den Gleichgewichtswert zu erreichen. Bei tieferen Temperaturen sind dazu Zeiten notwendig, welche im Experiment nicht verwirklicht werden können. Während also bei Temperaturen wesentlich über der Einfriertemperatur sich der Zustand der Gleichgewichtsschmelze in sehr kurzer Zeit einstellt und bei Temperaturen wesentlich unterhalb der Einfriertemperatur der eingefrorene Zustand praktisch nicht mehr zu verändern ist, beobachtet man in der Umgebung der Einfriertemperatur Zeiteffekte, derart, daß das Material danach strebt, im Laufe der Zeit den Gleichgewichtszustand doch noch zu erreichen. Gerade dieses Verhalten beobachtet man nun auch mit Hilfe der Schwingungsdämpfung, wovon jetzt die Rede sein soll.

Die Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt einen Kurvenverlauf wie in Abb. 14 (ausgezogene Kurve). Dieser Verlauf kann (vgl. die frühere Darstellung) nur durch ein $2^1/_2$faches Maxwellsches Modell wiedergegeben werden. Wir wollen im folgenden nur den Kurvenast links des Hauptmaximums betrachten. Dieser linke Kurvenast läßt sich beschreiben als 2faches Maxwellsches Modell (der Zahlenwert des

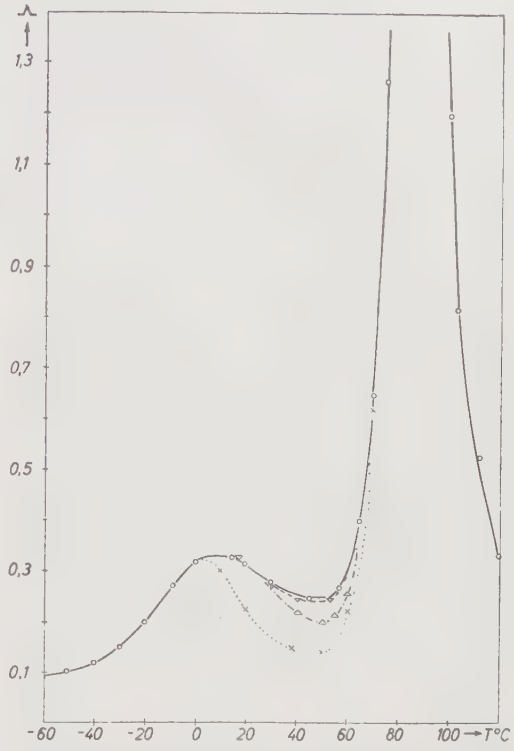


Abb. 14. Experimentelle und berechnete Dämpfungskurven an Polymethacrylsäuremethylester + 3% Butylacetat

gemessene Kurve ——— o ———

mit geradlinig extrapoliertem τ_1 und τ_2 berechnete Kurve . . × . . × . . × . . ×

mit kleinerer Aktivierungsenergie τ'_2 unterhalb der Einfriertemperatur berechnete Kurve – ▽ – ▽ – ▽ – ▽ –

Kurve, gemessen mit geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit – △ – △ – △ –

Moduls im 3. Mechanismus ist zu gering, um in diesem Temperaturbereich eine Rolle zu spielen). Der linke Kurvenast wird dann wieder in seiner rechten Hälfte durch ein einfaches, in seiner linken Hälfte durch ein $1^1/_2$faches Maxwellsches Modell angenähert. Die ermittelten Werte für die G-Moduli sind hier nebensächlich und sollen nicht weiter erörtert werden. Dagegen interessieren uns die Relaxationszeiten. Aus der rechten Hälfte des linken Kurvenastes erhält man die Relaxationszeit τ_2; denn τ_1 ist schon fast 0 geworden. Aus der linken Hälfte des linken Kurvenastes erhält man die Relaxationszeit τ_1; denn τ_2 ist noch sehr groß. Man kann nun den Logarithmus der beiden Relaxationszeiten in üblicher Weise gegen die reziproke Temperatur auftragen und findet in der Tat, daß beide Relaxationszeiten für sich Punkte geben, die auf einer Geraden liegen. Dabei gehören die Meßpunkte für τ_1 zu einem relativ niedrig

liegenden Temperaturbereich, etwa zwischen — 60 und 0° C, und die Relaxationszeiten τ_2 zu Meßpunkten in einem hohen Temperaturbereich, etwa zwischen 60° und 85° C. Es liegt nun nahe, den mittleren Temperaturbereich, also etwa zwischen 0° und 60° C, dadurch zu berechnen, daß man in der logarithmischen Darstellung der Abb. 15 die Relaxationszeit τ_1 zu höheren und die Relaxationszeit τ_2 zu tieferen Temperaturen geradlinig extrapoliert. Berechnet man mit diesen Relaxationszeiten den mittleren Bereich als 2faches Modell, so erhält man Dämpfungen, die von den beobachteten abweichen und in Abb. 14 punktiert eingetragen sind. Um Beobachtung und Rechnung in Einklang miteinander zu bringen, muß man vielmehr annehmen, daß es nicht richtig ist, τ_2 geradlinig zu tieferen Temperaturen zu extrapolieren, sondern, daß die Kurve einen Knick aufweist, derart, daß bei tieferen Temperaturen ein geringerer Temperaturkoeffizient vorhanden ist. Das aber ist gerade für den Einfriervorgang charakteristisch; der Knick entspricht der Einfriertemperatur. Läßt man z.B. τ_2 sich mit der Temperatur in der in Abb. 15 (τ'_2) angedeuteten Weise ändern, so bekommt man die experimentell beobachteten Werte der Dämpfung (Abb. 14, gestrichelt). Hält man das Material längere Zeit auf Temperaturen in der Umgebung der Einfriertemperatur, insbesondere ein wenig unterhalb derselben, so beobachtet man, daß die anschließend gemessenen Werte der Dämpfungskurve ein wenig tiefer liegen. Eine solche Kurve, die gemessen wurde mit geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit, ist in Abb. 14 strich-punktiert eingetragen. Das bedeutet offensichtlich, daß die Relaxationszeit τ_2 nicht die in Abb. 15 durch die gestrichelte Kurve wiedergegebenen Werte hat, sondern einen zwischen diesem Werte und dem für die Gleichgewichtsschmelze geradlinig extrapolierten Wert besitzt (Pfeile in Abb. 15). Mit anderen Worten: das Material hat sich hinsichtlich der Relaxationszeit τ_2 durch Tempern dem Zustande der Gleichgewichtsschmelze mehr oder weniger genähert. Das aber ist gerade das typische Verhalten aller Eigenschaften in der Umgebung der Einfriertemperatur, das auf mehr oder weniger vollständigem Übergang des im Glaszustande eingefrorenen Materials in den Zustand der Gleichgewichtsschmelze beruht. Dasselbe Verhalten beobachtet man auch in den Lösungen. Auf weitere Einzelheiten und Messungen an Polymerisat, welches Lösungsmittel enthält, soll hier nicht mehr eingegangen werden.

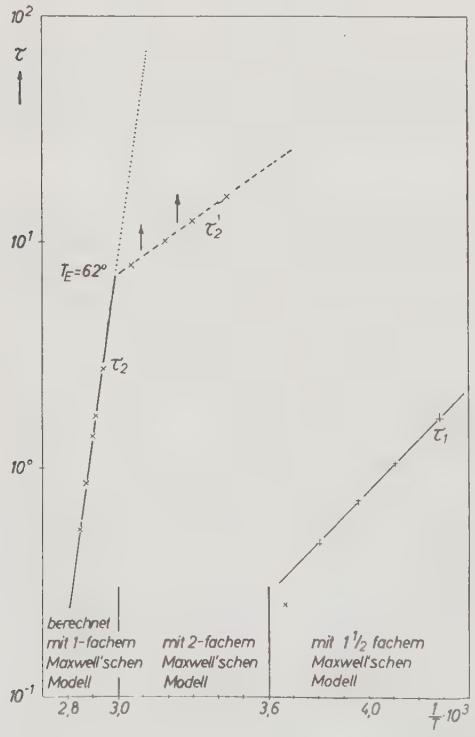


Abb. 15. Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 aus der Dämpfung von Torsionsschwingungen an Polymethacrylsäuremethylester (+ 3% Butylacetat)

Jedoch mag ausdrücklich festgestellt werden, daß Dämpfungsmaximum und Einfriertemperatur grundsätzlich nicht übereinstimmen. Die Einfriertemperatur hängt ab von der Geschwindigkeit, mit der das Material von höherer Temperatur her abgekühlt wird. Auch durch Tempern kann gegebenenfalls eine Änderung von dem Glaszustand auf den Zustand der Gleichgewichtsschmelze hin erreicht werden. Dagegen entsteht das Dämpfungsmaximum durch die Korrespondenz zwischen der Relaxationszeit und der angewandten Frequenz. Daher kann man die Temperatur des Dämpfungsmaximums mit der Frequenz verändern, wenn auch nicht in dem Umfange, wie man erwarten sollte, worauf sogleich eingegangen wird.

e) Der Einfluß der Frequenz (7, 8)

Zum Schluß mag noch kurz auf die Abhängigkeit der Dämpfung von der Frequenz eingegangen werden. Kennzeichnend ist, hier, daß diese Abhängigkeit sehr viel geringer ist als sie aus der Maxwellschen Vorstellung zu erwarten ist. Bei-

spielsweise sollte sich die Dämpfung mit der Frequenz nach der folgenden Formel

$$\Lambda = \pi/\omega\tau \qquad [7]$$
$$(\omega = 2\pi\nu = \text{Kreisfrequenz})$$

ändern, welche für das einfache Maxwellsche Modell gilt. Es sollte also die Dämpfung umgekehrt proportional mit der Kreisfrequenz zunehmen. In Wirklichkeit beobachtet man eine so geringe Änderung mit der Frequenz, daß man eher sagen kann: die Dämpfung ändert sich überhaupt nicht mit der Frequenz. Bei der Messung von Torsionsschwingungen kann die Frequenz sehr leicht in gewissen Grenzen durch Veränderung der Trägheitsmomente geändert

Tabelle 1

ϑ =	1″	5″	25′
23°	0,062	0,063	0,070
86°	0,070	0,93	1,24

werden, d.h. der Gewichte am Joch. Am Polystyrol wurden so bei 23 und bei 86° und bei verschiedenen Schwingungsdauern die folgenden Dämpfungen gefunden (Tab. 1). Obwohl sich die Schwingungsdauer im Verhältnis 1:25 ändert, ändern sich die Dämpfungen höchstens im Verhältnis 1:1,5. Bei den höheren Maxwellschen Modellen gilt zwar nicht mehr die Gl. [7], aber im Prinzip bleibt die eben festgestellte Differenz zwischen der berechneten und der beobachteten Frequenzabhängigkeit erhalten.

Es hat sich bewährt, um dieses Verhalten wiederzugeben, die Relaxationszeit als von der Zeit abhängig anzunehmen. Der einfachste Ansatz lautet

$$\tau = b + at \qquad [8]$$

Damit soll nicht gesagt sein, daß die Relaxationszeit τ als Materialkonstante in Wirklichkeit von der Zeit abhängig sei; vielmehr soll nur zum Ausdruck gebracht werden, daß ein und derselbe Bindungsmechanismus nicht mit einer ganz bestimmten Relaxationszeit, sondern mit einem Spektrum von Relaxationszeiten verknüpft zu denken ist (verschmierte Relaxationszeit). Die Gl. [8] stellt nur eine rechnerische Vereinfachung an Stelle des eigentlich zu verwendenden, aber mathematisch sehr unbequemen Verteilungsspektrums der Relaxationszeit dar. Man kann leicht zeigen, daß mit diesem Ansatz statische Versuche, z. B. die Spannungsrelaxation, vernünftig wiedergegeben werden. Bei der Anwendung der Gl. [8] auf Schwingungsversuche tritt sofort die Frage auf, wie die Zeit t in Gl. [8] beim Schwingungsversuch zu definieren sei. Es liegt nahe, sie der halben Schwingungsdauer proportional zu setzen. Wir haben dementsprechend $t = \vartheta/\pi$ gesetzt. Man findet dann, indem man Gl. [8] und Gl. [9] in Gl. [7] einsetzt,

$$\Lambda = \frac{\pi}{\omega b + 2a} \approx \frac{\pi}{2a} \qquad [10]$$

Dieses Ergebnis besagt jetzt, daß näherungsweise die Dämpfung von der Frequenz unabhängig ist. Die geringe Abhängigkeit von der Dämpfung wird durch die Berücksichtigung des Summanden b in Gl. [10] erzielt. Im übrigen sei zu diesem Punkt auf eine Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von Kubat*) verwiesen. Es gelingt jedenfalls, auf diesem Wege aus Kurven der Spannungsrelaxation (statischer Versuch) und der Schwingungsdämpfung (dynamischer Versuch) die gleichen Werte der Materialkonstante τ zu errechnen.

4. *Molekulare Zuordnung*

Wenn, wie ich gezeigt zu haben hoffe, nun doch ein gewisses Verständnis für die physikalische Seite des plastisch-elastischen Verhaltens erzielt ist, so bleibt doch noch übrig, die verschiedenen Bindungsmechanismen nun auch konkreten chemischen Kräften zuzuordnen. In gewissem Umfange ist das jetzt bereits möglich, worauf oben schon verschiedentlich hingewiesen wurde. Beispielsweise läßt sich der statische E-Modul von dem Gesamtmodul abtrennen; er ist sicherlich mit der Existenz eines Netzwerkes im Material verknüpft, und die zugehörige Relaxationszeit kann nur das Zerreißen dieses Netzes an irgendeiner Stelle bedeuten. Ebenso ist aus den Untersuchungen von Stavermann und Mitarbeitern bekannt, daß das kleine Nebenmaximum beim Polymethacrylester nur beobachtet wird bei Derivaten der Methacrylsäure, nicht bei Derivaten der Acrylsäure, so daß man den zugehörigen Bindungsmechanismus mit der Methylgruppe in den Methacrylderivaten in Verbindung bringen muß. Beispielsweise könnte der Modul G_1 die Verzerrung wiedergeben, die unter dem Einfluß von Kräften, die an der Methylgruppe angreifen, entstehen. Ebenso würde die zugehörige Relaxationszeit die Möglichkeit der Methylgruppe be-

*) Kolloid-Z. Bd. 134

deuten, dem Angriff dieser Kräfte, z.B. durch Verdrehung oder Verbiegung, auszuweichen. Auch an Polyvinylchlorid scheint ein schwaches Nebenmaximum aufzutreten. An anderen Stoffen hat man solche Nebenmaxima offenbar bislang nicht gefunden, und damit entfällt ohnehin die Möglichkeit, die spezielle Wirkung einer chemischen Gruppe zu erkennen. Hier bleibt zunächst nur die Feststellung, daß das Hauptmaximum ein wenig oberhalb der Einfriertemperatur liegt (wenngleich es mit der Einfriertemperatur nicht grundsätzlich verbunden ist), und daß für die Einfriertemperatur gewisse Beziehungen zur chemischen Konstitution bekannt sind, die also in gleicher Weise auch für die Relaxationszeit, welche zur Ausbildung des Maximums führt, verwendet werden könnten.

Literatur

1) Jenckel, E., Kolloid-Z. **134**, 47 (1953).
2) Jenckel, E. und K. H. Illers, Z. Naturforschg. (im Druck).
3) Jenckel, E. und E. Klein, Z. Naturforschg. **7a**, 619 (1952).
4) Jenckel, E., H. Hertog und E. Klein, Z. Naturforschg. **8a**, 255 (1953).
5) Klein, E. und E. Jenckel, Z. Naturforschg. **7a**, 801 (1952).
6) Klein, E. und E. Jenckel, Z. Naturforschg. **7a**, 305 (1952).
7) Jenckel, E. und M. Coenen, (noch unveröffentlicht).
8) Dissertation G. Keller, Aachen.

Diskussion

F. H. Müller (Marburg/L.): Sie finden eine Deutungsmöglichkeit zuweilen dadurch, daß Sie die Relaxationszeit als veränderlich mit der Versuchszeit annehmen. Ich frage mich, ob hier nicht ein enger Zusammenhang zu den Überlegungen von Kubat besteht, bei denen nichtlineare Abklingvorgänge ebenfalls nicht als Relaxationsspektren, sondern mit einer zweiparameterigen Darstellung gedeutet werden.

E. Deeg (Würzburg): 1. Besteht ein Zusammenhang zwischen den von Ihnen eingeführten Modellen und den Nachwirkungsmechanismen von Bennewitz?

2. Wurden die (T)-Kurven beim Anheizen oder Abkühlen aufgenommen? Wir haben kürzlich an einem gewöhnlichen Spiegelglas bei geeigneter Anheiz- und Abkühlgeschwindigkeit eine Temperaturhysterese beobachtet, die sich evtl. durch das Vorhandensein eines Temperaturgradienten im untersuchten Stab erklären läßt.

W. Meskat (Leverkusen): Die Einführung der Relaxationszeit als linearer Funktion der Zeit zur Erklärung der diskutierten Phänomene legt es nahe, die von J. Kubat aus der Überlagerung der beiden Grenzformeln von Trouton-Rankine und Maxwell empirisch gefundene Relaxationsfunktion zu verwenden. Die im Sinne der Bose-Einstein-Statistik interpretierte Relaxationsformel von Kubat führt jedoch, soweit ich es im Augenblick übersehen kann, zu keiner linearen Zeitabhängigkeit in dem von Ihnen interpretierten Sinne.

Schlußwort: Jenckel.

Wir haben die Relaxationszeit als Funktion der Versuchszeit eingeführt, um mit dem Experiment in Einklang zu bleiben. Wir betrachten jedoch diesen Ansatz nur als eine bequeme mathematische Umschreibung für das Nebeneinander einer großen Zahl von Relaxationszeiten, die sich selbst mit der Zeit nicht ändern, mit anderen Worten, nur als eine Umschreibung für eine Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten.

Unsere Versuche sind im allgemeinen mit der abkühlenden Probe aufgenommen worden. Eine Temperaturhysterese ist zu erwarten. Sie läßt sich besonders deutlich verfolgen, wenn man bei konstanter Temperatur in der Umgebung der Einfriertemperatur längere Zeit verweilt und dadurch die erwähnte Änderung der Dämpfung hervorruft. Es handelt sich dabei, wie noch einmal betont sei, um die Tendenz des eingefrorenen Glases, in den Zustand der Gleichgewichtsschmelze überzugehen. — Auch Bennewitz hat mehrere im Material nebeneinander wirkende Mechanismen angenommen, die einzeln der Maxwellschen Beziehung gehorchen.

Aus den Phönix-Gummiwerken A.-G. (Hamburg-Harburg)

Zum Problem der Ruß-Kautschuk-Mischungen

(mit Stereoprojektion)

Kurzreferat von J. Kruse

(Eingegangen am 11. November 1953)

Der Vortrag schildert in kurzer Form nochmals die Ergebnisse von früher bereits veröffentlichten Arbeiten des Vortragenden (1), die an dieser Stelle nur nochmals kurz zusammenhängend referiert werden sollen.

Wenn man heute, nachdem die besondere, festigkeitssteigernde Wirkung feinteiliger Gummi-Ruße schon seit mehr als drei Jahrzehnten bekannt ist und industriell angewendet wird, noch von einem „Problem" der Ruß-Kautschuk-Mischungen sprechen kann, so deutet schon diese Tatsache darauf hin, welchen Schwierigkeiten die Messung resp. Beobachtung von Deformationsvorgängen im kolloiden Bereich begegnet. Es gibt infolgedessen heute noch keine historisch bewährte Theorie, sondern

man kann nur über Teilergebnisse berichten.

Wenn man den Deformationsvorgang eines Kautschuk-Vulkanisates betrachtet, in dem feinteilige, kristalline Festkörper dispergiert sind, so kann man grundsätzlich zwei verschiedene Wirkungen unterscheiden. Einmal vermittelt der sich deformierende Kautschuk den darin eingeschlossenen Füllstoffteilchen eine mechanische Spannung. Diese Spannung läßt sich bei bestimmten hellen, (lichtdurchlässigen) optisch isotropen Füllstoffen aus Meßwerten der Kraft und Doppelbrechung berechnen. Man kann diese Spannung bei Be- und Entlastung des Prüfkörpers verfolgen sowie auch die zeitliche Veränderung dieser Spannung im Relaxationsversuch genau studieren.

Zum anderen kann man aber auch erkennen, daß sich das Deformationsverhalten des Kautschuks selbst durch eingemischte feinteilige Füllstoffe verändert. Man kann sagen, daß der Kautschuk als solcher bei Gegenwart dieser feinteiligen Füllstoffe fester wird.

Während man früher aus dem letztgenannten Verhalten glaubte folgern zu dürfen, daß der Zusammenhalt zwischen Füllstoffteilchen und Kautschuk fester sei als im Kautschuk selbst, zeigen die spannungsoptischen Relaxationsversuche, daß Füllstoffteilchen und Kautschuk keineswegs fest (d. h. starr) miteinander verbunden sind. Vielmehr gleitet der Kautschuk am Füllstoffteilchen ab. Dieser Abgleitvorgang erfordert die Überwindung beachtlicher Kräfte, die für die Verstärkung sehr wichtig sind. Die festigkeitssteigernde Wirkung feinteiliger Füllstoffe wird nun so erklärt, daß dem Kautschuk an der relativ großen Grenzfläche zusätzliche Vernetzungspunkte geboten werden, die beweglich (d. h. nicht starr) sind.

Dieser zusätzliche bewegliche Vernetzungsmechanismus gestattet es den Kautschukmolekülen, sich beim Zerreißversuch so anzuordnen, daß eine größere Anzahl von Molekülfäden gleichzeitig zum „Tragen" kommt, als es die starren, durch Vulkanisation bedingten Vernetzungspunkte allein zulassen würden. Mit anderen Worten: es wird beim Zerreißversuch das molekulare Netzwerk des Kautschuks beim beweglichen Vernetzungsmechanismus gleichmäßiger belastet, wodurch die Festigkeit steigt.

Diese Vorstellungen sind wohl geeignet, einige allgemein an feinteilig gefüllten Kautschuk-Vulkanisaten zu beobachtende Qualitätsmerkmale zu erklären. Sie reichen indessen noch nicht aus, um auch die ganze Fülle von feineren Qualitätsunterschieden zu verstehen.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß bei Kautschuk-Vulkanisaten, die mit feinteiligen Rußen gefüllt sind, Zusammenhänge zwischen elektrischem und mechanischem Verhalten bestehen. An sich sind solche Zusammenhänge — beispielsweise bei Kunststoffen — durchaus bekannt und erforscht. Es lohnt sich aber, die Verhältnisse beim gefüllten Kautschuk gesondert zu erforschen. Bei Naturkautschuk-Ruß-Vulkanisaten ist eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit fast ausnahmslos mit einer entsprechenden Abnahme der Elastizität verbunden. Es gibt nun feinteilige Ruße, welche die elektrische Leitfähigkeit der Vulkanisate besonders fördern, sowie auch andere, die die elektrischen Eigenschaften fast gar nicht beeinflussen. Außerdem hat man es in der Hand, durch das Mischverfahren einen Einfluß auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften auszuüben.

Um die Ursache für die verschieden stark ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit bei Ruß-Kautschuk-Vulkanisaten zu erforschen, wurden umfangreiche Untersuchungen mit dem Licht- und Elektronenmikroskop angestellt. Man konnte an Hand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Vulkanisat-Dünnschnitten erkennen, daß die Rußteilchen in der Regel alle vom Kautschuk umgeben sind und sich nicht direkt aneinander lagern, wie das früher vielfach angenommen wurde. Bei den gebräuchlichen elektronenoptischen Vergrößerungen ist indessen der Bildausschnitt so klein, daß man die tatsächlich in größeren Raumbezirken vorhandenen Konzentrationsunterschiede meistens nicht bemerkt. Man kann letztere aber an elektronenoptisch schwach vergrößerten Stereo-Aufnahmen dicker Schnitte und auch an lichtmikroskopisch stark vergrößerten Stereoaufnahmen solcher Schnitte sehr gut studieren. Dabei sieht man, daß feinteilige Ruße eine mehr oder weniger ausgeprägte Neigung haben, sich wolkenähnlich im Kautschuk einzulagern. Man erkennt nun, daß die elektrisch leitfähigen Ruß-Vulkanisate (Naturkautschuk) ein zusammenhängendes Netzwerk von „Rußwolken"

besitzen, während die elektrisch isolierenden Ruß-Vulkanisate auch isoliert auftretende „Rußwolken" verschiedener Größe besitzen. Die elektrische Leitfähigkeit wird also durch zusammenhängende Zonen höherer Rußkonzentration bewirkt.

Die in vielen Arbeiten beschriebene Tatsache, daß ein Teil des Kautschuks in einer unvulkanisierten Ruß-Kautschuk-Mischung durch die Gegenwart eines feinteiligen Rußes seine Löslichkeit in Benzol verliert, — man spricht dabei von „bound rubber" oder auch von „Ruß-Kautschuk-Gel" — wird mit den mikroskopisch beobachteten „Ruß-Wolken" in Zusammenhang gebracht. Höchstwahrscheinlich ist der „Wolken-Kautschuk" — durch die große Ruß-Oberfläche — stärker vernetzt und dadurch unlöslich geworden. Diese stärkere Vernetzung muß sich nach den eingangs erwähnten Vorstellungen auch auf das Deformationsverhalten einer solchen „Rußwolke" auswirken.

Über das mechanische Verhalten solcher „Ruß-Wolken" innerhalb eines Kautschuk-Vulkanisates gibt der Mikrozerreißversuch Auskunft. Dabei wird ein Mikrotomschnitt, der auf einem transparenten, dehnbaren „Gummi-Objektträger" aufvulkanisiert ist, definiert gedehnt und mit dem Lichtmikroskop stereoskopisch fotografiert. Man kann dabei sehen, daß sich eine „Ruß-Wolke" als solche nur sehr beschränkt deformiert. Bei fortschreitender Deformation des Prüfkörpers zerfällt so eine „Wolke" in Bruchstücke, die sich ihrerseits noch weiter unterteilen. Dabei entsteht eine langgestreckte, faserähnliche Zone höherer Rußkonzentration, in welcher schließlich nur noch ganz kleine Bruchstücke der ursprünglichen Wolke eingelagert sind. Im Bereiche der Zerreißdehnung entstehen Trennungen zwischen den erwähnten faserähnlichen Zonen. Der Bruch verläuft also teilweise in Dehnungsrichtung. Diesen Eindruck gewinnt man auch bei Betrachtung von licht- und elektronenoptischen Aufnahmen von Bruchflächen.

An diesen Beobachtungen erscheint wesentlich, daß der Kautschuk im Inneren einer Wolke, obgleich zunächst besonders stark vernetzt, durchaus noch zu hohen Dehnungen befähigt ist. Allerdings ist dazu die Überwindung besonderer Kräfte erforderlich. Dieses Verhalten wird mit der eingangs geschilderten Vorstellung des „behinderten Abgleitens" vom Kautschuk an der Füllstoff-Oberfläche und dem damit verbundenen „beweglichen Vernetzungsmechanismus" in Zusammenhang gebracht. Es wird jetzt aber auch verständlich, daß durch mehr oder weniger ausgeprägte Zusammenhänge von „Ruß-Wolken" mechanische und auch elektrische Eigenschaften auftreten, die sehr eng miteinander verknüpft sind.

Bei isoliert auftretenden „Ruß-Wolken" sind für den elektrischen Strom keine durchgehenden Bahnen gegeben. Solche Vulkanisate sind auch weicher und elastischer als leitfähige Proben. Wenn man bedenkt, daß „Ruß-Wolken" der Deformation einen besonderen Widerstand entgegensetzen, so wird auch verständlich, daß zusammenhängende „Ruß-Wolken" das Vulkanisat mehr versteifen als isoliert auftretende. Auch der durch den Abgleitvorgang bedingte mechanische Arbeitsverlust (Hysteresis) ist verständlicherweise bei zusammenhängenden Wolken größer als bei isolierten.

Auf die besondere Wichtigkeit eines mehr oder weniger zusammenhängenden Netzwerkes von „Ruß-Kautschuk-Gel" wurde schon von anderen Forschern hingewiesen. Die Abbildung von „Ruß-Wolken" als dem sichtbaren Anzeichen dieses „Ruß-Kautschuk-Gels" wurde beim Vortrag an Hand von stereoskopisch projizierten Licht- und Elektronen-Mikrofotografien gezeigt.

Literatur

1) Kruse, J., Kolloid-Z., **122**, 65 (1951); Kautschuk und Gummi **5**, 1 (1952); Kautschuk und Gummi **6**, 140 (1953); Kautschuk und Gummi **6**, 202 (1953). Dortselbst auch weitere, ausführliche Literaturangaben.

Diskussion

Heinrich (Berlin). Wie ändern sich die elektrischen Eigenschaften von Kunstharzen unter dem Einfluß mechanischer Dehnung?

Ergeben sich ähnliche Vorstellungen für die Kombinationen aus Kunstharz und Füllstoffen (Nichtleiter)?

Albrecht (Düren). Treten bei mit hellen Füllstoffen gefülltem Kautschuk die gleichen oder ähnliche Strukturen auf wie bei rußgefülltem?

Helferich (Göttingen). Nach Ihren Ergebnissen ist eine starke Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoffpartikeln anzunehmen, wobei jedoch die Leitfähigkeit erhalten bleibt. Halten Sie es für möglich, daß dieser Effekt durch gegenseitige elektrostatische Anziehung auf Grund eines Ladungsaustausches angenommen werden kann?

Welfers. Spielt der Füllstoff auch eine Rolle im Kautschuk-Faserverband? Könnte man das unterschiedliche Haftvermögen Kautschuk-Faser auf das Wechselspiel Kautschuk-Füllstoff zurückführen?

Schlußwort: Kruse.

Unsere Untersuchungen haben sich bisher auf die Erforschung der Zusammenhänge zwischen elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Kautschuk-Russ-Vulkanisaten beschränkt. Es liegen uns leider zur Zeit keine Ergebnisse über die Dehnungsabhängigkeit der elektrischen Werte bei Kunstharzen vor. Ebenso fehlen auch Versuchsergebnisse über die Kombination „Kunstharz-Füllstoff".

Zu der Frage nach der Verteilung von feinteiligen hellen Füllstoffen in Kautschuk-Vulkanisaten möchte ich sagen, daß ich ähnliche Verteilungsstrukturen wie bei den Rußen bisher nicht mikroskopisch nachweisen konnte. Das liegt aber in erster Linie daran, daß man die feinteiligen hellen Füllstoffe im Kautschuk mikroskopisch fast gar nicht erkennen kann. Ich möchte wegen der Übereinstimmung vieler mechanischer Vulkanisat-Eigenschaften daran glauben, daß sich zum mindesten die in ihrer Wirkung rußähnlichen, feinteiligen hellen Füllstoffe auch wolkenförmig im Kautschuk einlagern. Auf die Frage nach der Natur der Wechselwirkungskräfte zwischen Kautschuk und Füllstoffteilchen kann ich leider keine sehr präzise Antwort geben. Ich möchte daran erinnern, daß im Laufe der Zeit von den verschiedenen Forschern schon recht unterschiedliche Vorstellungen über diesen Bindungsmechanismus geäußert worden sind. Ich persönlich neige zu der von einem Diskussionsteilnehmer hier soeben geäußerten Ansicht, daß es sich grundsätzlich um recht ähnliche Wirkungen handeln dürfte, wie sie als Benetzungkräfte allgemein bekannt sind.

Bei der Verbindung von Kautschuk und Textilfasern spielt der Kautschuk-Füllstoff wohl nur eine untergeordnete Rolle, indem er die Härte und das Deformationsverhalten des Vulkanisates beeinflußt, während die eigentliche Bindung gegen die Faser vornehmlich ein chemisches Problem ist.

Aus den Farbenfabriken Bayer, A.-G., Leverkusen

Über Registrierungen kolorimetrischer, nephelometrischer und fluorometrischer Messungen von automatischen, kontinuierlichen Verdünnungsreihen

(Kurzreferat)

Von H. J. O. Breitner

(Eingegangen am 20. Oktober 1953)

Es wurde über die Vorteile berichtet, die sich ergeben, wenn Konzentrationsreihen nicht manuell einzeln angesetzt werden, sondern — z. B. mit einem beschriebenen kleinen Apparat — durch kontinuierliche Verdünnung automatisch gewonnen werden. Die Auswertung der Ergebnisse kann nach folgender Formel erfolgen:

$$c_t = c_o \cdot e^{-\frac{A}{B\,C}t} \quad \text{bzw.} \quad t = 2{,}303\,\frac{B\,C}{A}\log\frac{c_o}{c_t}$$

c_t = Konzentration zur Zeit t,
c_o = Ausgangskonzentration,
A = Verdünnungsgeschwindigkeit,
B = Ausgangsvolumen,
C = apparative Konstante (> 1).

Bei wechselnder Verdünnungsgeschwindigkeit kann die Ablesung in den durch Einzelmessung oder besser durch Registrierung erhaltenen Kurven in einfacher Weise mit einem auf ein Gummiband aufgetragenen Maßstab erfolgen.

Die Vorteile dieser Methodik gegenüber dem diskontinuierlichen Ansetzen von Konzentrationsreihen sind neben der Arbeitserleichterung die höhere Genauigkeit und besonders die Möglichkeit, Variablen, wie unterschiedliches Alter innerhalb der Reihe, und Einflüsse, wie z. B. den der Luftkohlensäure, auf einfachste Weise ausschalten zu können. Wie stark diese z. B. auf die Trübung von Natrium-Oleat-Lösungen einwirken können, wurde an Alterungskurven gezeigt. Nach Demonstration der hervorragenden Reproduzierbarkeit der Verdünnungsreihen, z. B. bei der Messung der Lichtdurchlässigkeit von Natrium-Oleat-Systemen, wurden verschiedene Anwendungsbeispiele zu den in der Überschrift genannten optischen Meßmethoden gezeigt.

Kolorimetrisch: Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in weitem Bereich bei Kaliumpermanganat, in mittlerem Bereich bei Astrablau G konz. (kommerziell), unregelmäßige Kurven bei Astraphloxin FF extra (kommerziell), Unterschiede zu gereinigtem Astraphloxin in destilliertem Wasser und Unterschiede hierzu durch Lösung in Äthanol.

Nephelometrisch: Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in weitem Bereich bei Mastixdispersionen, Einfluß der „Voralterung" auf die Trübung durch Verdünnen verschieden konzentrierter Ausgangslösungen von Natrium-Oleat bzw. gleich konzentrierter mit wechselnder Verdünnungsgeschwindigkeit, Einfluß der

Temperatur auf die Trübung von Natrium-Oleat-Verdünnungsreihen.

Fluorometrisch: Kurven mit drei Maxima bei der tyndallometrischen Messung von Blankophor-G-Verdünnungsreihen.

Außer für optische Messungen kann die automatische Herstellung kontinuierlicher Verdünnungsreihen auch für andersartige Untersuchungen empfohlen werden, die in Abhängigkeit von der Konzentration durchgeführt werden sollen, besonders beim Vorliegen empfindlicher Systeme oder komplizierter Kurven, die eine sehr große Anzahl von Einzelansätzen erforderlich machen würden.

Aus dem Laboratorium für Polarisationsmikroskopie, Bremen

Neue Versuche zum Rheo-Dichroismus des Protoplasmas

Von Hans H. Pfeiffer

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Oktober 1953)

Das Phänomen des Rheo-Dichroismus, d. h. verschieden großer Absorption vitalgefärbter Protoplasmatropfen parallel und senkrecht zur Achse der Kapillare, in welcher jene zum Fließen gebracht werden (1), ist zwar schon auf einem internationalen Kolloquium in Lund (2) und kürzlich auf dem zweiten internationalen Kongreß für Rheologie in Oxford von mir diskutiert worden (2a). Aber nach neueren Versuchen mögen hier nochmals einige Details über die Abhängigkeit der Erscheinung vom Fließverhalten und vom Zustand des Protoplasmas kurz behandelt werden.

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch Umrechnen der beobachteten Bewegungsgeschw. in mm^3/s ermittelt. Die polarisationsoptischen Messungen wurden wie bisher mit einem variablen Azimutkompensator konstanter Retardation (drehbare $\lambda/30$-Glimmerplatte) und drehbarem Halbschattenkeil nach J. Macé de Lepinay angestellt. Sei φ der Winkel, um welchen die Achse der Schwingungsellipse der beiden Strahlenkomponenten nach Transmittieren des Objekts gegen die Schwingungsebene des Analysators gedreht wird, ferner d der Durchmesser der Kapillare und π die Retardation einer halben Wellenlänge des benutzten monochromatischen Lichtes, so läßt sich der Rheodichroismus Δk nach Zocher (3) ermitteln zu

$$\Delta k = \frac{2}{d} \cdot \log tg \left(\frac{\pi}{4} + \varphi \right).$$

Als Objekt geeignet sind nackte Protoplasten, welche aus vielen Pflanzenzellen isoliert und zur Fusion, nicht nur zum Verkleben, gebracht wurden, ferner nackte Zellen von Tier und Mensch, vor allem Speichelzellen und Lympho-, Mono-, Myelo- und Granulozyten, über deren Morphologie hier nicht abgehandelt zu werden braucht. Auf eine Anregung von Dr. Meskat (Dormagen, Ndrrh.) (4) hin sind inzwischen auch analoge Messungen an Glaskörpern des Auges (Ratte, Kaninchen) mit Erfolg durchgeführt worden.

Frisch isolierte Protoplasten ergeben mit wachsender Fließgeschwindigkeit einen um so stärker zunehmenden Rheodichroismus (Abb. 1). Bei sehr plötzlichem Anwachsen der Fließgeschwindigkeit kann allerdings auch wieder ein Absinken oder unerwartet geringe Zunahme des Rheodichroismus (und symbat gehender Doppelbrechung) eintreten. Es ist noch nicht entschieden, ob dabei infolge überhöhter Fließspannung ein Bruch einzelner Leptonen eingetreten ist oder Turbulenzerscheinungen, welche allerdings möglichst auszuschließen versucht wurden, wirksam gewesen sind. Infolge der bedeutenden Größe der Leptonen (5) des Protoplasmas und damit der niedrigen Rotationsdiffusionskonstanten treten Sättigungsphänomene an den Kurven stark hervor. Sobald das Protaplasma durch hypertonische Medien in bestimmtem Grade plasmorrhysiert wird, resultiert eine noch verwickeltere Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit (Abb. 2). Das zeigt sich noch deutlicher, wenn die Abhängigkeiten für isotonisch gebrauchte und für plasmorrhysierte Protoplasten an logarithmisch aufgetragenen

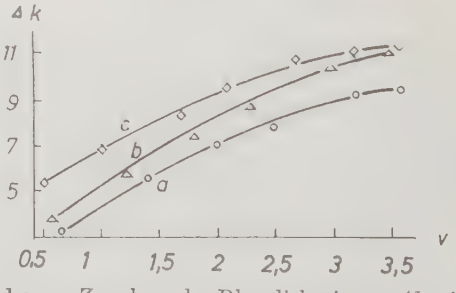


Abb. 1 a—c. Zunahme des Rheodichroismus Δk mit der Fließgeschwindigkeit v der Protoplasmatropfen aus Tulipa-Zellen nach Congorotfärbung bei Verwendung von Kapillaren zunehmenden Durchmessers

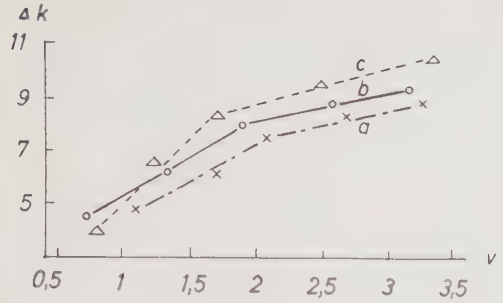


Abb. 2. Einfluß der Plasmorrhyse durch 0,6 mol Urethan (a), Acetamid (b) und Propionamid (c) auf den mit der Fließgeschwindigkeit v wechselnden Rheodichroismus Δk von Protoplasma aus Polygonatum-Mesophyllzellen nach vitaler Congorot-Färbung

Kurven verglichen werden. Bei Annahme einer Exponentialgleichung sollte man eine lineare Abhängigkeit erwarten und die Konstanten der Gleichung aus dem Gefälle und den erhaltenen Abschnitten der Abszisse und der Ordinaten entnehmen können. Frisch präparierte Protoplasmatropfen ergeben dabei in Serien mit verschiedenen Kapillaren (Abb. 3) deutlich eine lineare Abhängigkeit von ziemlich

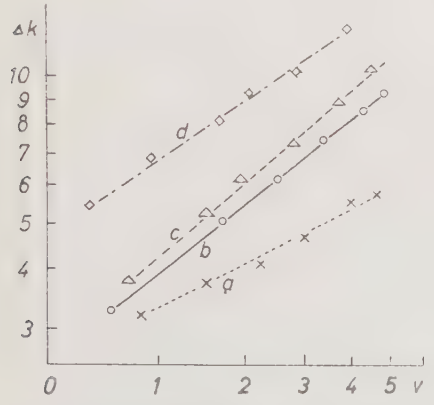


Abb. 3. Logarithmische Darstellung des von der Fließgeschwindigkeit v der Protoplasmatropfen (Beerenpericarp von Physalis Alkekengi) abhängigen Rheodichroismus Δk in Kapillaren zunehmenden Durchmessers (a—d) und fast übereinstimmender Länge

übereinstimmender Neigung der Kurven. Aber Protoplasten verschiedenen Plasmorrhysegrades zeigen für das Anwachsen des Rheodichroismus statt dessen einen aus zwei Teilabschnitten zusammengesetzten Kurvenverlauf (Abb. 4), ohne daß für solche „breaks" schon eine Deutung gefunden wäre.

Es hat sich ferner gezeigt, wie jenseits einer gewissen Zunahme des applizierten Farbstoffes, verschieden je nach Natur des

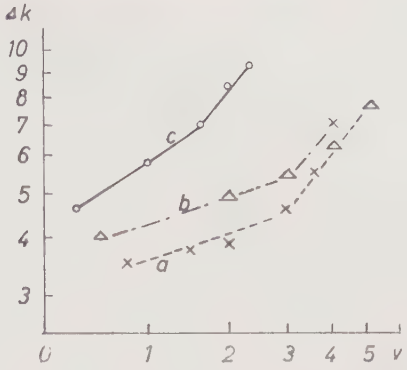


Abb. 4. Logarithmische Darstellung der Beziehung zwischen Rheodichroismus Δk und Fließgeschwindigkeit v der Protoplasmatropfen von Physalis Alkekengi nach deren Plasmorrhyse in 0,6 mol Urethan (a), Acetamid (b) und Propionamid (c)

Protoplasmas und der Art des Farbstoffes, der Rheodichroismus wieder geringer werden kann. Aber auch eine zu schwache Anfärbung der Objekte schwächt das Phänomen ab. In den Versuchsreihen über die optimale Konzentration der Farbstoffdarbietung ist die Gesetzmäßigkeit aber noch nicht befriedigend zu übersehen.

Auch beim Durchtränken des Protoplasmas mit Flüssigkeiten wechselnder Brechungskoeffizienten variiert die Intensität des Rheodichroismus (Abb. 5). Die Versuche beweisen, daß das Phänomen nicht allein von den Leptonen des Protoplasmas, sondern auch von dem interleptonischen Medium abhängig ist, das in den Versuchen durch die Imbibitionsmedien verdrängt wird. Auch diese Versuche sind noch nicht genügend abgeändert, um die Beziehung restlos zu erfassen.

Gedeutet werden können die Versuche nur mittels der Orientierungstheorie (6). Die Voraussetzung eines starren, flachen, ellipsoidischen Modellteilchens immer

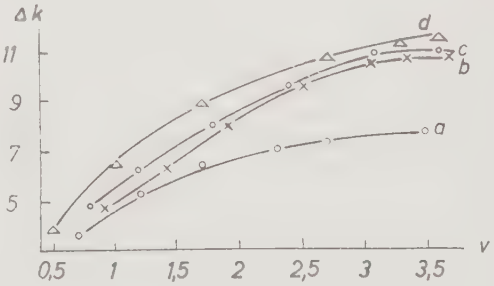


Abb. 5. Einfluß der Immersion der Protoplasmatropfen von Physalis Alkekengi mit (a) Wasser, (b) Äthylenjodid (n^{20}_D 1, 51), (c) Dekahydronaphthalen (n^{20}_D 1, 48) und (d) Äthylenbromid (n^{20}_D 1, 54) auf den Rheodichroismus Δk in Bezug zur Fließgeschwindigkeit v

derselben Größe durch Peterlin und Stuart wird freilich beim Protoplasma nicht ganz erfüllt. Hauptsächlich die Polydispersität der protoplasmatischen Sole und die Nicht-Rigidität ihrer Leptonen geben genügend Grund zu den gefundenen Abweichungen. Von jener wurde der Einfluß auf die Strömungsdoppelbrechung zwar rechnerisch erfaßt (7), nicht aber jener auf den Dichroismus. Ebenso versagen wir noch bei der Berücksichtigung der Deformabilität der Leptonen, die ja viskosimetrisch sicher erwiesen ist. Strömungsdoppelbrechung und Rheodichroismus des Protoplasmas beweisen seine anisotrope Struktur, die wir uns vielleicht durch die Annahme cybotaktischer Leptonengruppen temporären Charakters verständlich machen können, und der Nicht-Newtonsche Charakter des Protoplasmasols dürfte dann etwa aus abwechselndem Ab- und Wiederaufbau inkohärenter Aggregate von Leptonen resultieren. Mag auch diese Behandlung des Rheodichroismus des Protoplasmas noch weit von voller Erfassung entfernt sein, so kann sie vielleicht doch den Ausgang für weitere Untersuchungen bilden.

Literatur

1) Pfeiffer, H. H., Kolloid-Z. **117**, 52 (1950).
2) Pfeiffer, H. H., Report 1st intern. Colloquium on rheological problems in Biology (Lund 1950), p. 488 (Amsterdam 1952).
2a) Pfeiffer, H. H., Proceed. 2nd int. Congr. on rheology, 373 (London 1954).
3) Zocher, H. und Fr. C. Jacoby, Kolloid-Beih. **24**, 365, 393 (1927).
4) Diskussionsbemerkung anläßl. meines Ref. on „Recent advances in rheo-dichroism of protoplasm" auf dem 2nd intern. congress on rheology at Oxford (1953).
5) Pfeiffer, H. H., Cytologia **17**, 179 (1952).
6) Peterlin, A. und H. A. Stuart, Z. Physik **112**, 1 (1939); Hand- u. Jb. chem. Phys. 8/I **B**, 4 (1943). — H. S. Green, The molecular theory of fluids, 122 (Amsterdam 1952).
7) Sadron, Ch., J. Phys. Radium (7) **9**, 381 (1938).

Aus der Chemischen Abteilung Madaus-Köln

Beitrag zur physikalisch-chemischen Analyse papierchromatographischer Vorgänge*)

Von H. Erbring und W. Wulf

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. Dezember 1953)

In einer vorangehenden Arbeit über die Papierchromatographie der Hydrastisinhaltsstoffe (1), so insbesondere der Alkaloide Berberin, Hydrastin, Hydrastinin und Canadin, machten wir darauf aufmerksam, daß je nach Auswahl des zur chromatographischen Trennung benutzten Lösemittelgemisches Verteilungs- oder Adsorptionsgleichgewichte auf die Wanderungsgeschwindigkeit entscheidenden Einfluß ausüben können. Zur Bestätigung dieser Aussage führten wir Adsorptionsmessungen durch an Berberin und Hydrastinin, und zwar einerseits in wassergesättigter Collidin-(2,4,6-Trimethylpyridin) und andererseits in 94%iger äthanolischer Lösung verschiedener Alkaloidkonzentration, nach Zusammengeben mit gleichen Mengen des zur Chromatographie benutzten Papiers Schleicher & Schüll 2043b. Die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen in der überstehenden Lösung wurden an Hand der Fluoreszenzintensitäten ermittelt. Wir fanden hierbei, daß die aus den äthanolischen Lösungen adsorbierten Alkaloidanteile erheblich größer waren als die entsprechenden aus Lösungen in Collidin. In diesem Zusammenhang erscheint uns der Hinweis von Interesse, daß in Übereinstimmung mit dem Vorangehenden beispielsweise Berberin, chromatographiert mit 94%igem Äthanol, im Papier eine ausgesprochene Zungenbildung ergibt, während im Falle wassergesättigten Collidins ein runder Flecken resultiert. Flecken ohne Zungenbildung resultierten ebenso bei der Chromatographie von Hydrastinin und Hydrastin sowohl mit Collidin als auch mit 94%igem Äthanol. Es legte uns dies den Gedanken nahe, als Ursache für die Wanderung der genannten Stoffe in letzteren Fällen vorherrschend Verteilungsgleichgewichte zu Grunde zu legen, während wir am

*) 4. Mitteilung der Reihe „Die papierchromatographische Analyse als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzlicher Inhaltsstoffe".

Beispiel Berberin, chromatographiert mit 94%igem Äthanol, experimentell festgestellte, deutliche Adsorptionsbeiträge mit berücksichtigen müssen.

Über die physikalisch-chemischen Zusammenhänge, die bei einer papierchromatographischen Trennung von Stoffen eine Rolle spielen können, gehen die Ansichten mitunter auseinander. Auf der einen Seite steht die Meinung, daß der eigentliche Vorgang in einer Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen zu suchen sei. Ausgelöst durch die Tatsache, daß jedoch auch völlig wassermischbare Lösungsmittel, sogar unvermischte Flüssigkeiten, gute papierchromatographische Trenneffekte zeigen können, entstand andererseits die Meinung, daß man es in besonderen Fällen auch mit reinen Adsorptionsvorgängen zu tun haben könne. Wir verzichten auf eine Wertung und Wiedergabe entsprechender Literaturstellen, möchten jedoch erwähnen, daß man im allgemeinen mehr dazu neigt, in erster Linie von Verteilungsgleichgewichten bei der Papierchromatographie zu sprechen. Es würde dies bei den wassermischbaren Trennmitteln bedeuten, daß eine an der Zellulosefaser adsorbierte (stets vorhandene) wäßrige Schicht die zweite Phase bildet. Trotzdem jedoch veranlassen uns unsere am Beispiel Berberin-Äthanol erhaltenen Ergebnisse, darauf aufmerksam zu machen, daß neben den im wesentlichen wohl ablaufenden verteilungschromatographischen Vorgängen eine Adsorption an der Zellulosefaser auch niemals außer Acht gelassen werden darf.

Ausgehend von der Möglichkeit, daß für den Fall der vollständig mit Wasser mischbaren Trennmittel bei einer Adsorption der zu trennenden Stoffe an der Papier- bzw. Zellulosefaser die sich für verschiedene Konzentrationen einstellenden Gleichgewichte in bestimmten Bereichen den für Adsorptionsisothermen charakteristischen Gesetzmäßigkeiten gehorchen sollten, haben wir unsere o. a. photometrischen Ergebnisse entsprechend ausgewertet. Es zeigte sich hierbei, daß für den gemessenen Bereich die Werte bei beiden Collidinlösungen (Berberin und Hydrastinin) und bei der äthanolischen Hydrastininlösung dem Adsorptionsgesetz von H. Freundlich nicht entsprachen. Beim Berberinsulfat in Äthanol jedoch fanden wir in niedrigen Konzentrationsbereichen, daß dies offensichtlich der Fall war. Die Menge Berberinsulfat variierte bei unseren Versuchen zwischen 30 und 100 mg pro 100 cm³ 94 Vol.%igem Äthanol. Es wurden die Konzentrationsabnahmen des Berberinsulfats ermittelt, nachdem die zu vergleichenden Lösungen 12 Stunden mit 1 g Papierschnitzel des Papiers Schleicher & Schüll 2043 b in Berührung waren. Wird die Ausgangskonzentration des Berberinsulfats mit c und die von einer gegebenen Gewichtsmenge Papier adsorbierte Menge Alkaloidsalz mit x bezeichnet, so sollte für relativ verdünnte Lösungen bei typischen Adsorptionsvorgängen die Freundlichsche Adsorptionsgleichung $x = k\,(c - x)^n$ weitgehend zutreffen. Nach Logarithmierung der Gleichung und Auftragen von $\log\,(c - x)$ gegen $\log\,x$ sollte also eine Gerade resultieren, die die $\log\,x$-Achse in der Höhe $\log\,k$ schneidet und zur $\log\,(c - x)$-Achse in einer Neigung verläuft, deren Tangens $= n$ ist. Bei Prüfung unserer Zahlenwerte Berberinsulfat-Äthanol finden wir, daß diese Beziehung in befriedigender Weise zutrifft, wie Abb. 1 anzeigt. In dieser Abb.

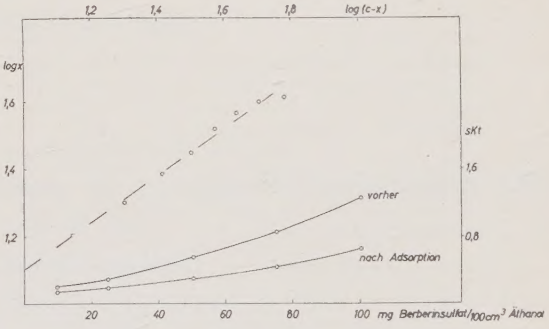


Abbildung 1

sind neben der Adsorptionsisotherme (linkes Koordinatenpaar) die entsprechenden Adsorptionsbezugskurven (rechtes Koordinatenpaar) eingezeichnet. Es ergeben sich demnach für unser papierchromatographisch-adsorptionskinetisch gemessenes System Berberin-Äthanol an Schleicher & Schüll 2043 b für obige Gleichung die Konstanten $k = 12{,}9$ und $n = 0{,}7$. Die Anwendbarkeit der Freundlichschen Adsorptionsgleichung ebenso wie die bei der Chromatographie auftretende vorherrschende Zungenbildung machen es wahrscheinlich, daß in letzterem Falle Verteilungsgleichgewichte durch adsorptive Vorgänge weitgehend überdeckt sind.

Zusammenfassung

Es wird an Hand photometrischer Messungen untersucht, ob bei papierchromatographischen Trennungen Adsorptionsgleichgewichte vorliegen können. Als Adsorbens dient Filterpapier 2043b von Schleicher & Schüll. Adsorbentien sind abgestuft konzentrierte Lösungen von Hydrastininchlorid und Berberinsulfat sowohl in Äthanol wie in Collidin-Wasser. Es wird ermittelt, daß die Werte des Berberin in Äthanol im angegebenen Bereich der Freundlich schen Adsorptionsformel entsprechen, während dies bei anderen von uns untersuchten Beispielen nicht der Fall war. Bei Berberinsulfat/Äthanol haben wir demnach bei der papierchromatographischen Trennung Adsorptions-, bei anderen zum Vergleich herangezogenen Beispielen (Berberin) Collidin, Hydrastinin/Äthanol, Hydrastinin/Collidin hingegen solche auf Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen beruhende Vorgänge zu berücksichtigen.

Literatur

1) Erbring, H. und W. Wulf, Kolloid-Z. **125**, 100 (1952).

Nachträglich angemeldete (nicht gehaltene) Vorträge für die 16. Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft, Hamburg, 19. und 20. September 1953

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Beitrag zur Frage des Einflusses von Grenzflächen auf die Polymerisation

Von Joh. F. Ehlers

(Erschienen in Kolloid-Z., **133**, 112, 1953)

Aus dem Mannesmann-Forschungsinstitut Duisburg-Huckingen

Strömungsdoppelbeugung in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen

Von Werner Pepperhoff

(Erschienen in Kolloid-Z., **133**, 123, 1953)

Aus der Forschungsabt. V der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG, Oberbruch/Rhld.

Zellulosefaser und Ionen-, Dipol- und Molekül-Komplexe – die Kolloidik und eine noch vernachlässigte Dimension

Von Richard Bartunek

(Erschienen in Kolloid-Z., **133**, 125, 1953)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Das moderne kolloidchemische Praktikum!

Praktikum der Kolloidchemie
als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Prof. Dr. HEINRICH THIELE

Lehrfach für Kolloidchemie an der Universität Kiel

XII, 227 Seiten mit 112 Abbildungen, 1950, Brosch. DM 16,—, Ganzleinen DM 18,–

Aus den zahlreichen Besprechungen:

Der um die Entwicklung der Kolloid-Literatur seit langem hochverdiente Verlag Th. Steinkopff hat in rühriger Fortsetzung als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidik ein weiteres Werk im Umfang von 227 Seiten erscheinen lassen, das 121 Abbildungen aufweist und bei einem Preise von DM 16,– bzw. DM 18,— als wohlfeil anzusprechen ist. Denn die 23 Abschnitte, in die das Buch unterteilt ist, enthalten eine solche Fülle von Wissenswertem gerade für all diejenigen, die im Bereich der praktischen Chemie ihren Lebensinhalt haben, daß dem genannten Praktikum eine weitere Verbreitung zu wünschen ist. **Praktische Chemie**

Das vorliegende Buch ist eine ausgezeichnete Anleitung für das Praktikum, das sich besonders für Studierende der Kolloidchemie eignet. Es bietet einen Querschnitt durch das gesamte Arbeitsgebiet der Kolloidchemie, von den bekannten klassischen Versuchen bis zu den modernsten Methoden für Wissenschaft und Technik. **Kautschuk und Gummi**

Der Verfasser hat in dem vorliegenden Werk eine Anleitung für das kolloidchemische Praktikum gegeben, die aus dem umfangreichen Gebiet eine große Fülle von Versuchen bringt, die mit einfachen Apparaturen und leicht zu beschaffenden Ausgangsmaterialien gut auszuführen sind. **Kunststoffe**

Das Buch ist so geschrieben, daß es den Benützer zu eigener Mitarbeit und zum Mitforschen anzuregen vermag. Darin wie auch in der Leichtfaßlichkeit des Textes, dem 121 gut gelungene lehrreiche Abbildungen beigefügt sind sowie in der vollständigen Berücksichtigung dessen, was die chemische Praxis als wichtigstes Rüstzeug des jungen Chemikers erheischt, liegen im wesentlichen die Vorteile dieses sehr empfehlenswerten und für den Kolloidchemiker geradezu unentbehrlichen Praktikums. **Österreichische Chemiker-Zeitung**

Im ganzen gesehen kann das Praktikum der Kolloidchemie von Thiele als eine wohlgelungene experimentelle Einführung in dieses Gebiet angesehen werden, die jedem Studierenden der Chemie und verwandter Gebiete einen vertieften Einblick in diesen so wichtigen Bereich der chemischen Wissenschaft vermitteln wird. **Chemische Technik**

Das Buch kann allen Studierenden der Chemie empfohlen werden. **Chemiker-Zeitung**

Für den Studierenden ist hier ein sehr wertvolles, zum Denken und Nachlesen anregendes Buch gegeben. **Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft**

So kann das Buch bestens empfohlen werden. Es befriedigt ein vordringliches Bedürfnis im deutschen Schrifttum der Kolloid-Wissenschaft und bietet zahlreiche interessante Versuche besonderer Art. Für eine gute Ausstattung sorgte der Verlag. **Zeitschrift für Elektrochemie**

Das Buch kann besonders auch den agrikulturchemischen Laboratorien empfohlen werden; es gibt auch manche Anregungen für das agrikulturchemische Praktikum. **Zeitschrift für Pflanzenernährung**

Das Buch wird besonders dem Keramiker, dem Glasmann sowie dem Aufbereiter viele Hinweise geben, mittels derer er Vorgänge des praktischen Betriebes zu verstehen, zu verbessern und wissenschaftlich auszuwerten in der Lage ist. **Tonindustrie-Zeitung**

Da, wo es möglich ist, ein kolloidchemisches Praktikum einzurichten, wird man gern auf dieses kleine Werk zurückgreifen. Andere werden viele Versuche, die hier beschrieben werden, in ihren Kurs und ihre Vorlesung aufnehmen wollen, namentlich solche aus dem Gebiet der Adsorption, des Ionenaustauschs und der Grenzflächenreaktionen. **Münchner Medizinische Wochenschrift**

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erschien:

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62)

Von Dr. Werner Brügel

Physiker in den Badischen Anilin- und Sodafabriken Ludwigshafen a. Rh.

XII, 366 Seiten mit 140 Abbildungen. 1954. Brosch. DM 16,—, Ganzleinen DM 49,—

Allen, die zu Forschungs- oder beruflichen Zwecken ultrarotspektroskopische Untersuchungen betreiben wollen oder müssen, will das Buch ein zuverlässiger Helfer und Führer sein. Hauptsächlich für die praktischen Belange gedacht, — ohne jedoch die notwendige theoretische Untermauerung zu vergessen — macht es mit den modernen Geräten, Präparations-, Auswerte- und Meßverfahren der Ultrarotspektroskopie bekannt. Es gibt zum ersten Male in Deutschland in geschlossener Form einen Bericht über das damit Erreichte und eine Anregung für zukünftige eigene Tätigkeit.

Aus dem Inhalt:

I. Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren — II. Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie — III. Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie — IV. Ergebnisse und Anwendungen — Literaturverzeichnis

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr.-Ing.
HERMANN SCHUNCK, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953.
Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt

Amerikanischer Konzern

sucht Verbindung mit wissenschaftlich arbeitenden Chemikern, die Interesse für die Gebiete der hochpolymeren Chemie und der Chemie der Gele haben und als Berater mitarbeiten können.

Unser Vertreter wird im August und September in Europa sein.

Angebote von Interessenten an Kolloid-Zeitschrift unter St A 401